



Matériaux composites à haute tenue thermique : influence de la micro-nanostructure sur les transferts moléculaires, électroniques et thermiques

Sonia Abidi

► To cite this version:

Sonia Abidi. Matériaux composites à haute tenue thermique : influence de la micro-nanostructure sur les transferts moléculaires, électroniques et thermiques. Matériaux. Université de Toulon, 2014. Français. NNT : 2014TOUL0019 . tel-01321007

HAL Id: tel-01321007

<https://theses.hal.science/tel-01321007>

Submitted on 27 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

Présentée pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Toulon

**Matériaux composites à haute tenue thermique : influence de la
micro-nanostructure sur les transferts moléculaires, électroniques
et thermiques**

Présentée par

Sonia ABIDI

Le 18 juin 2014, devant le jury composé de :

Mr R. DENOYEL	Professeur – Université Aix Marseille	Rapporteur
Mme A. SMITH	Professeur – ENSCI Limoges	Rapporteur
Mr J. ROGEZ	Directeur de recherche CNRS – AIX Marseille	Examineur
Mr D. LEONARD	Professeur – Université Claude Bernard Lyon I	Examineur
Mr Y. JOLIFF	Maître de conférences – Université de Toulon	Examineur
Mr C. FAVOTTO	Maître de conférences – Université de Toulon	Directeur de thèse
Mr T. RENARD	Ingénieur R&D - Société EXTHA	Invité

**A ma famille,
mon mari et mes ami(e)s**

Table des matières

Table des matières	5
Résumé.....	10
Abstract.....	12
Introduction	12
Chapitre I Étude Bibliographique.....	15
I- Contexte de l'étude : Généralités sur la protection incendie	15
I-1 Définition d'un incendie	15
I-2 Déroulement d'un incendie	15
I-3 Simulation de différents incendies.....	17
I-4 La protection incendie.....	18
I-5 Les différents types de protection incendie.....	19
II- Classification des matériaux de protection incendie	20
II-1 La réaction au feu des matériaux.....	20
II-2 La résistance au feu des matériaux.....	24
III- Caractéristiques du matériau à mettre au point pour la protection incendie	25
III-1 Caractéristiques thermiques	25
III-2 Caractéristiques mécaniques	25
IV- Matériaux entrant dans la formulation de composites pour la protection incendie ...	26
IV-1 Définition d'un matériau composite	26
IV-2 Les matrices	27
IV-3 Les renforts thermiques.....	34
IV-4 Les renforts mécaniques	43

Chapitre II Techniques de caractérisation49

I- Analyse Thermique Différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique	49
II- Calorimètre Différentiel à Balayage (DSC)	50
III- Dilatométrie	51
IV- Diffraction des Rayons X (DRX)	53
V- Microscopie électronique à balayage (MEB)	54
VI- Microscopie électronique à transmission (MET)	55
VII- Conductivité thermique	57
VII-1 Disque chaud.....	57
VII-2 Fil chaud	61
VIII- Flexion trois points	64
IX- Spectrométrie d'impédance complexe (SIC).....	66
X- Pycnomètre à hélium	73

Chapitre III Matériaux et élaboration76

I- Caractérisation du plâtre industriel	77
I-1 Morphologie du plâtre	77
I-2 Comportement mécanique	78
I-3 Structure du plâtre	79
I-4 Comportement thermique	87
II- Caractérisation du ciment Portland 32,5R	96
II-1 Morphologie du ciment.....	96
II-2 Comportement mécanique	97
II-3 Comportement thermique.....	98

Chapitre IV Comportement thermomécanique 104

I- Propriétés thermiques	105
I-1 Préparation des échantillons.....	105
I-2 Détermination de la Chaleur Spécifique	109
I-3 Influence des charges sur la porosité, la diffusivité et la conductivité thermique de la matrice	114
I-4 Modélisation par éléments finis de la conductivité thermique	118
II- Propriétés mécaniques.....	130
II-1 Préparation des échantillons.....	130
II-2 Influence des charges sur le retrait en fonction de la nature et de la quantité de charges ajoutées au sulfate de calcium semihydraté.....	130
II-3 Influence des charges sur le module d'Young.....	134
II-4 Modélisation par éléments finis du module d'Young	138
III- Évolution de la conductivité électrique en fonction des charges.....	146
IV- Caractérisation des composites mis au point	149
IV-1 Détermination du gradient thermique	149
IV-2 Détermination du coefficient de dilatation des projetés	159
IV-3 Détermination de la conductivité thermique et de la porosité des projetés	160
IV-4 Conductivité électrique des projetés en fonction de la température	161
IV-5 Test d'adhésion	162

CHAPITRE V Calorimétrie isotherme 167

I- Appareillage.....	167
II- Les matrices.....	171
II-1 Le plâtre industriel $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$	171
II-2 Mesure de l'hydratation du ciment par calorimétrie isotherme	177
III- Influence des charges sur la réaction d'hydratation des matrices	178

III-1 Réaction d'hydratation du plâtre + ciment	178
III-2 Réaction d'hydratation du plâtre industriel + perlite + vermiculite	178
III-3 Réaction d'hydratation du ciment + vermiculite	181
III-4 Réaction d'hydratation du ciment + perlite	182
IV- Perspectives.....	183
IV-1 Réaction d'hydratation du plâtre industriel + carbonate de calcium	183
IV-2 Réaction d'hydratation du plâtre + cellulose.....	184
Conclusion	186
Référence	188

Résumé

Les matériaux de protection incendie sont largement utilisés pour assurer la sécurité des usagers des infrastructures. Les normes de protection incendie évoluant régulièrement, les matériaux doivent être de plus en plus performants. Ceux-ci sont généralement des mortiers constitués d'oxydes réfractaires et isolants. L'objectif de ce travail est de mettre au point un composite coupe-feu 4 h applicable par projection mais également de déterminer ces propriétés thermiques et mécaniques.

Dans une première partie, cette étude reprend les différentes étapes de l'élaboration d'un matériau de protection incendie, après la présentation de la démarche qui a guidé l'élaboration de nos matériaux, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la composition chimique de la matrice ainsi que celle du ciment. Leurs propriétés thermiques et mécaniques ont été passées en revue.

Les matières premières nécessaires à l'élaboration d'un mortier ont ensuite été sélectionnées. L'évolution, respectivement de la conductivité thermique, de la diffusivité, de la porosité, de la chaleur spécifique et des propriétés mécaniques des mortiers choisis en fonction de la nature et de la quantité de charges incorporées à la matrice a été étudiée. Une description des divers modèles analytiques et numériques permettant la représentation de la conductivité thermique et du module d'Young des matériaux a permis de développer un modèle capable de prédire le comportement thermique et mécanique des composites en fonction de la nature et de quantité de charges ajoutées.

Dans une seconde partie, la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre afin de maîtriser les temps de prise et pour faciliter la production des projetés dans la chaîne industrielle a été étudiée. L'influence sur la cinétique d'hydratation, de la composition chimique du plâtre, de sa granulométrie et de l'ajout d'adjuvants couramment utilisés dans l'industrie plâtrière, a également été traitée.

A l'issue de cette étude, deux formulations de composites projetables ont été mises au point.

Mots clés : mortiers, protection incendie, sulfate de calcium, conductivité thermique, élasticité, porosité, calorimétrie.

Abstract

Fire protection materials are widely used to ensure the safety of users of the infrastructure. Standards of fire protection regularly operating, the materials must be more efficient. These are generally composed of refractory mortar and insulating oxides. The objective of this work is to develop a firewall composite 4 h applied by projecting but also to determine the thermal and mechanical properties.

In the first part, this study describes the various stages of the development of a fire protection material, after the presentation of the approach that has guided the development of our materials, we are interested especially in the chemical composition of the matrix and that of the cement. Their thermal and mechanical properties have been reviewed.

The raw materials for the preparation of mortar were selected. The evolution respectively of thermal conductivity, diffusivity, porosity, specific heat and the mechanical properties of mortars chosen according to the nature and amount of the fillers incorporated in the matrix has been studied. A description of the various analytical and numerical models for the representation of the thermal conductivity and Young's modulus of the materials led to the development of a model able to predict the thermal and mechanical behavior of composites based on the nature and amount of charges added.

In a second part, the kinetics of the hydration reaction of gypsum to control setting time and to facilitate the production of the composite in the industrial chain was studied. The influence on the kinetics of hydration, of the chemical composition of the gypsum, particle size distribution and the addition of adjuvant commonly used in the plaster industry, has also been treated.

At the end of this study, two formulations of composites applied by projection were developed.

Keywords: mortars, fire protection, calcium sulfate, thermal conductivity, elasticity, porosity, calorimetry

Introduction

Depuis des millénaires, le plâtre est utilisé pour protéger les habitations des ravages du feu. Ce matériau est recommandé pour tous les lieux qui exigent une haute protection incendie tels que les établissements recevant du public, les hôpitaux, les écoles, les commerces, les bâtiments d'habitation, les parkings couverts, ... Ils sont une alternative concrète et efficace aux solutions par flocage à l'amiante.

Les matériaux de protection incendie se présentent sous deux formes: soit des panneaux prêt à poser, soit des matériaux à projeter sur les éléments que l'on souhaite protéger. Ces matériaux sont soumis à différentes sollicitations d'origine thermique et mécanique dont il faut tenir compte afin de maintenir une protection incendie optimale. Ainsi, les matériaux de protection incendie présentent des caractéristiques différentes selon les sollicitations auxquelles ils sont exposés.

Le travail présenté ici concerne l'élaboration et la caractérisation de matériaux de protection incendie pour une utilisation par projection. Cette thèse a été réalisée dans la cadre d'une convention CIFRE entre la société EXTHA et le laboratoire IM2NP de l'Université de Toulon. L'objectif est de développer un nouveau matériau coupe-feu 4h, à base de plâtre pour répondre à un besoin industriel, et à un cahier des charges très strict. Ce dernier est en adéquation avec les nouvelles normes européennes.

Dans un premier chapitre bibliographique, nous exposerons le contexte de l'étude et présenterons les grands principes mis en œuvre dans la protection incendie. Puis, afin de développer des mortiers de protection incendie, nous effectuerons une étude bibliographique des ingrédients possibles de ces mortiers. Quatre seront sélectionnés : une matrice et trois types de charges.

Dans le second chapitre, les équipements expérimentaux de caractérisation seront décrits.

Dans le troisième chapitre, après la présentation de la démarche qui a guidé l'élaboration de nos matériaux, nous nous intéresserons plus particulièrement à la composition chimique de la matrice ainsi que celle du ciment. Seront passées en revue leurs propriétés thermiques et mécaniques.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons à l'évolution, respectivement de la conductivité thermique, de la diffusivité, de la porosité, de la chaleur spécifique et des propriétés mécaniques des mortiers choisis en fonction de la nature et de la quantité de charges incorporées à la matrice. Une description des divers modèles analytiques et numériques permettant la représentation de la conductivité thermique et du module d'Young des matériaux sera présentée. Elle sera suivie du choix de ceux qui rendront la meilleure représentation des résultats expérimentaux. Cette étape de modélisation des propriétés thermique et mécanique mettra en avant les relations entre la porosité et les propriétés physicochimiques de ces mortiers. A l'issue de cette étude, deux formulations de composites projetables seront proposées et élaborées.

Au cours du cinquième chapitre, nous étudierons la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre afin de maîtriser les temps de prise et pour faciliter la production des projetés dans la chaîne industrielle. L'influence sur la cinétique d'hydratation, de la composition chimique du plâtre, de sa granulométrie et de l'ajout d'adjuvants couramment utilisés dans l'industrie plâtrière, sera notamment traitée.

Chapitre I

Étude bibliographique

I- Contexte de l'étude : Généralités sur la protection incendie

I-1 Définition d'un incendie

L'incendie, plus communément appelé feu, est une réaction de combustion non maîtrisée dans le temps et l'espace. La combustion est une réaction chimique d'oxydation d'un combustible (solide, liquide ou gazeux) par un comburant (l'oxygène). Cette réaction nécessite une source d'activation (une flamme par exemple) : c'est ce qu'on appelle le triangle du feu (Figure I-1).

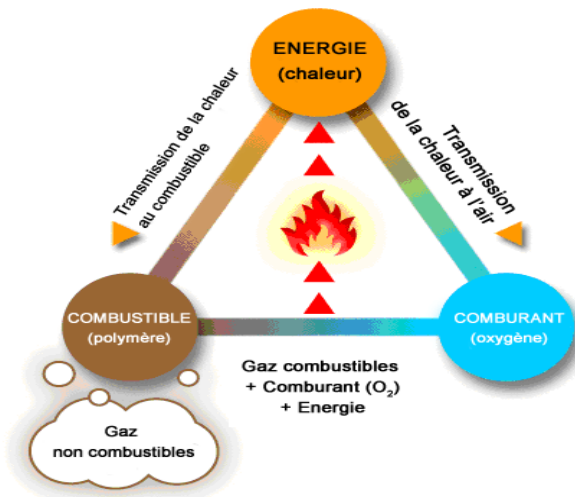


Figure I-1: Le triangle du feu

Lorsque ces trois éléments sont réunis il se dégage une grande quantité de chaleur, de fumées et des gaz polluants (voire toxiques). L'incendie se développe.

I-2 Déroulement d'un incendie

Un incendie passe par une phase de développement, puis de régression, entraînant une élévation, suivie d'une baisse de température. Selon le mode d'inflammation et la nature du combustible, le développement sera plus ou moins rapide. La sévérité du feu et la durée de ces phases dépendent de plusieurs paramètres :

- la quantité et la répartition des matériaux combustibles (charge incendie),

- la vitesse de combustion de ces matériaux,
- les conditions de ventilation,
- la géométrie du compartiment,
- les propriétés thermiques des parois du compartiment.

Le développement d'un incendie est lié à deux paramètres principaux : l'importance de la charge combustible contenue dans le local en feu et la quantité d'oxygène présente, on parle d'apport en calories et d'apport en oxygène.

Lorsque l'alimentation en air est suffisante, le feu est contrôlé par les combustibles appelés « la charge incendie ». Dans ce cas, ce sont la quantité et la répartition des combustibles dans le local qui ont une influence décisive sur la sévérité du feu. La charge incendie est définie comme la somme de tous les éléments combustibles présents dans le local, elle est exprimée en Méga Joule (MJ) ou en kilogramme de bois équivalent (1 kg de bois = 17,3 MJ). La densité de charge incendie (q_f) correspond au rapport entre la charge incendie et la surface au sol. Le Tableau I-1 présente quelques exemples de charge incendie suivant le type de bâtiment.

Type de compartiment	Densité de charge incendie (q_f)	
	MJ/m ²	kg de bois/m ²
Habitation	780	45
Chambre d'hôpital	230	13
Chambre d'hôtel	310	18
Bibliothèque	1500	86
Bureaux	420	24
Ecole (classe)	285	16
Centre commercial	600	34
Transports (espace public)	100	6

Tableau I-1: Densité de charge incendie de bâtiments types [3].

Le développement de l'incendie et l'élévation de la température sont liés à la charge combustible dans les locaux concernés. Le graphique, Figure I-, permet de mesurer

la différence entre un feu réel et la courbe normalisée ISO, sous un même facteur de ventilation $F_v = 0,091 \text{ m}^{1/2}$ [3].

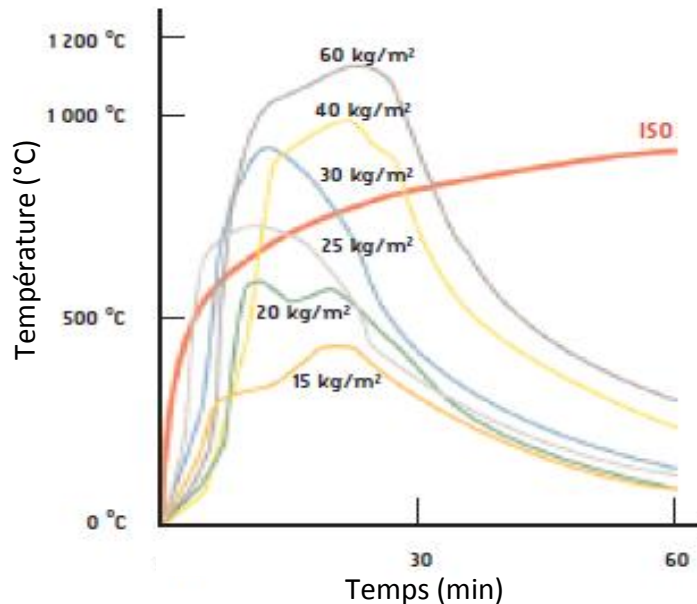


Figure I-2: Influence de la charge incendie sur le développement d'un incendie [3].

I-3 Simulation de différents incendies

La variation de température avec le temps lors d'un incendie est modélisée dans les exigences réglementaires. Il existe différents types d'incendies, il s'agit des incendies pouvant avoir lieu dans des tunnels où des poids lourds peuvent circuler. Pour ces tunnels, deux cas sont à envisager :

Dans le premier cas, l'élévation de température est lente et susceptible de durer longtemps. La courbe CN (ISO 834) est alors appliquée mais avec un temps d'exposition de 240 minutes (Figure I-2)

Dans le second cas, l'élévation de température est très rapide puis reste stable après 30 minutes, aux alentours de 1300°C. La courbe décrivant ce cas de figure est la courbe HCM (courbe feu d'HydroCarbures Majorée), équation I-1.

$$T = 1280 \cdot (1 - 0,325e^{-0,167t} - 0,675e^{-2,5,t}) + 20$$

Équation I-1

Où : T est la température des gaz en $^{\circ}\text{C}$,

t est le temps d'incendie en minutes.

Il faut noter qu'un essai de simulation incendie plus sévère (température atteinte plus élevée (1350°C) puis refroidissement à 1200°C) est homologué aux Pays-Bas, il s'agit de la courbe feu RWS. Cet essai fait référence en matière de test au feu. Les matériaux fournissant une résistance suffisante lors de cet essai sont également déclarés conformes aux courbes CN et HCM. Les trois types d'essais de simulation incendie sont schématisés sur la courbe de la Figure I-3 [3].

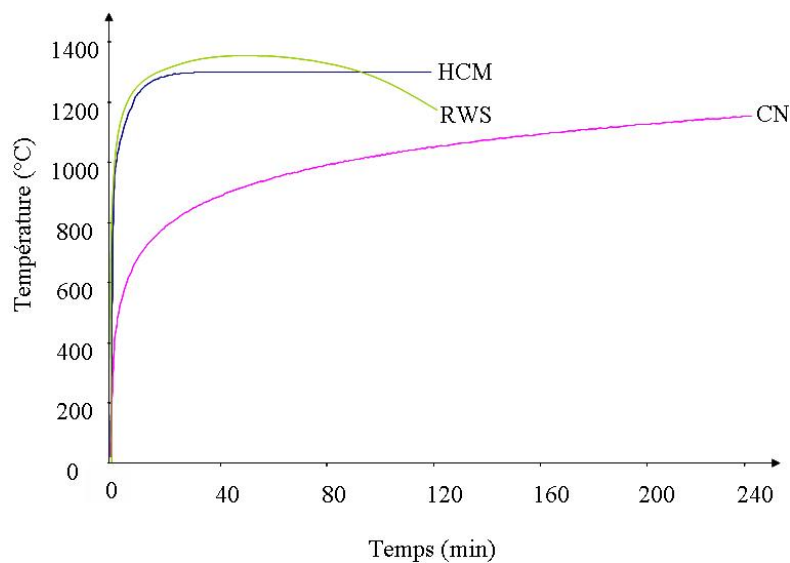


Figure I-2 : Courbe température - temps des différents essais de simulation incendie.

I-4 La protection incendie

Lors d'un incendie dans un bâtiment, ou plus généralement un ouvrage public ou privé, les objectifs de la protection incendie sont multiples. Elle doit permettre l'auto évacuation des usagers, l'intervention des services de secours à un niveau de risque acceptable et la tenue mécanique de l'ouvrage pour assurer la sécurité des ouvrages environnants. De plus, elle doit assurer la pérennité de l'ouvrage pour minimiser les coûts et les délais de réparation en cas de sinistre important.

La prévention incendie vise également, par les moyens de détection et d'extinction appropriés, à détecter et à combattre au plus tôt le sinistre, limitant la perte des biens.

I-5 Les différents types de protection incendie

La protection incendie est un vaste domaine qui donne lieu à un éventail de mesures préventives, que l'on peut classer en deux catégories :

1. La protection incendie active, comprenant :

- Des systèmes de détection et d'alarme.
- Des moyens d'extinction automatique.
- Des moyens d'évacuation des fumées et de la chaleur.
- La formation du personnel de secours (pompiers).

2. La protection incendie passive, comprenant :

- Le compartimentage par des éléments de construction coupe-feu.
- Des matériaux ayant une excellente résistance au feu.
- Une protection matérielle des chemins d'évacuation et des chemins d'attaque des services incendie.

Ces deux catégories de protection incendie donnent actuellement lieu à de nombreuses recherches. En effet, les catastrophes survenues ces dernières années ont montré les faiblesses des dispositifs de protection incendie en place. Les normes relatives à la protection incendie sont dès lors devenues plus sévères (création des Euroclass en 2002[1]) et ont obligé les entreprises à développer de nouveaux systèmes de protection incendie « active » et « passive ».

Dans la suite de cette étude, nous étudierons plus précisément la mise au point de nouveaux matériaux utilisés comme barrière thermique pour la protection incendie passive.

II- Classification des matériaux de protection incendie

En protection incendie, la « réaction au feu » et la « résistance au feu » sont deux choses différentes. Elles sont codifiées au niveau national et européen de manière très réglementée. La réaction au feu est la représentation d'un matériau en tant qu'aliment du feu (combustibilité, inflammabilité), définie par l'Arrêté du 21 novembre 2002. La résistance au feu est le temps durant lequel l'élément de construction joue son rôle de limitation de la propagation

II-1 La réaction au feu des matériaux

Les matériaux utilisés pour concevoir des éléments de protection incendie doivent présenter une réaction au feu parfaitement définie. Ainsi, une classification [1] a été mise en place, pour déterminer la réaction au feu des matériaux de protection incendie.

En France, il existe un classement (Tableau I-2) sous norme NF P92-507, composé de 5 catégories qui définissent la réaction au feu des matériaux : ils vont de M0 pour l'ininflammable à M4 pour désigner les matériaux les plus inflammables jusqu'à leur propension à la propagation du feu. Cette classification, qui correspond au temps de résistance d'un matériau à une température donnée, est établie par des laboratoires agréés par le Ministère de l'Intérieur, comme le CSTB.

La combustibilité est la quantité de chaleur émise par combustion complète du matériau, tandis que l'inflammabilité est la quantité de gaz inflammable émise par le matériau.

Aujourd'hui la classification française est appliquée pour les matériaux d'aménagement seulement. Les autres matériaux sont classés suivant les euroclasses et la norme EN 13-501-1 [1].

	Combustibilité	Inflammabilité	Exemples
M0	incombustible		pierre, brique, ciment, tuiles, plomb, acier, ardoise, céramique, plâtre, béton, verre, laine de roche
M1	combustible	ininflammable	matériaux composites, PVC, dalles minérales de faux-plafonds, polyester, bois ignifugé
M2	combustible	difficilement inflammable	moquette murale, panneau de particules
M3	combustible	moyennement inflammable	bois (y compris lamellé-collé), revêtement sol caoutchouc, moquette polyamide, laine
M4	combustible	facilement inflammable	papier, polypropylène, tapis fibres mélangées
NC	non classé	non classé	

Tableau I-2: Classification des différents matériaux de constructions selon la norme NF P92-507

L'arrêté du 21 novembre 2002 [1] relatif à la réaction au feu des produits de construction et d'aménagement, introduit désormais les « euroclasses » de réaction au feu. Celles-ci sont plus complètes que l'ancien classement français, prenant en compte les fumées dégagées ainsi que d'éventuelles gouttelettes projetées. Cette classification n'est valable toutefois que pour les produits de construction avec trois distinguos, les matériaux de sols (indice fl pour « *floorings* »), les matériaux longilignes (indice "l") et les autres produits de construction.

Les euroclasses, définies dans la norme européenne EN 13501-1 (Tableau I-3), sont un système de classement en cinq catégories d'exigence : A1, A2, B, C, D, E, F (F correspondant au NC du classement M).

Les euroclasses [2] tiennent aussi compte de deux autres critères essentiels (après tests en laboratoire) :

- l'opacité des fumées (quantité et vitesse) notée «s» pour *smoke*
 - s1 : faible quantité/vitesse
 - s2 : moyenne quantité/vitesse
 - s3 : haute quantité/vitesse
- les gouttelettes et débris enflammés noté « d » pour *droplets*
 - d0 : aucun débris
 - d1 : aucun débris dont l'enflammement ne dure plus de 10 secondes
 - d2 : ni d0 ni d1

Tableau de correspondance				
Classes selon NF EN 13501-1			Exigence	
A1	-	-	Incombustible	
A2	s1	d0	M0	
A2	s1	d1		
A2	s2	d0		
	s3	d1	M1	
B	s1	d0		
	s2	d1		
	s3			
C	s1	d0	M2	
	s2	d1		
	s3			
D	s1	d0	M3	
	s2	d1		
	s3		M4 (non gouttant)	
Toutes classes autres que E-d2 et F			M4	

Tableau I-3: Classification euroclasses, définies dans la norme européenne EN 13501-1

II-2 La résistance au feu des matériaux

La « résistance au feu » indique le temps durant lequel, lors d'un feu, un élément de construction (paroi, plancher, plafond, porte, ...) conserve ses propriétés physiques et mécaniques. Ce matériau est classifié dans trois catégories :

- Le matériau stable au feu (SF) (Figure I-4) : celui-ci n'est pas déformé par le feu.
- Le matériau pare-flamme (PF) (Figure I-4) : le matériau est stable au feu, étanche aux flammes et aux gaz inflammables.
- Le matériau coupe-feu (CF) (Figure I-4) : le matériau est pare-flamme et isolant thermique.

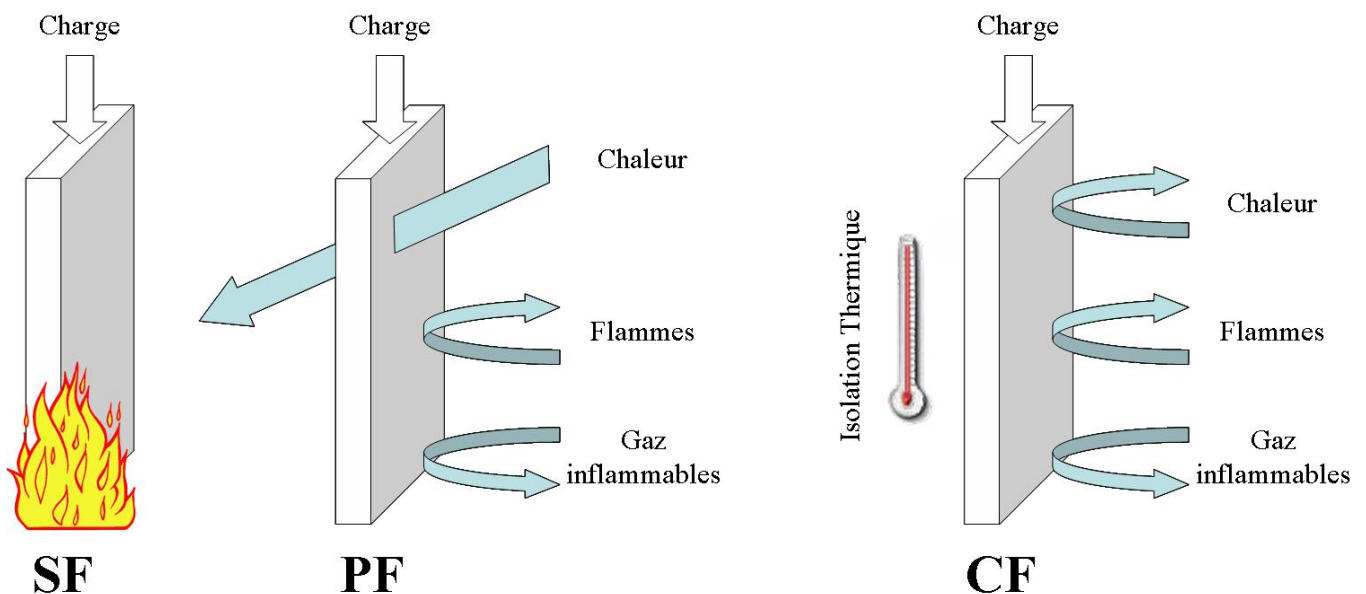


Figure I-4 : Schématisation des critères de classement de résistance au feu des matériaux

Puis, en fonction du temps que le matériau joue le rôle qui lui est dévolu malgré l'action de l'incendie, nous pouvons déterminer sa résistance au feu. Ainsi, nous pourrions classer un matériau CF 2h par exemple, si celui-ci joue son rôle de coupe feu pendant une durée minimale de 2 heures.

III- Caractéristiques du matériau à mettre au point pour la protection incendie

Le matériau à développer est un produit projeté pour la réalisation de protection incendie sur différents supports.

La formulation proposée doit tenir compte de différents impératifs comme les propriétés thermiques et mécaniques, la toxicité, la densité et le coût.

III-1 Caractéristiques thermiques

Les projetés pour la protection incendie, ainsi que les matériaux rentrant dans leur composition, doivent présenter des propriétés thermiques spécifiques. En effet, étant donné les températures auxquelles sont exposés les matériaux et l'aspect barrière thermique que les mortiers doivent posséder, il est nécessaire que les matériaux de base des mortiers aient les propriétés suivantes :

- Être coupe-feu 2H selon la courbe HCM et 4H selon la courbe ISO 834.
- La température à l'interface entre la protection et le support ne doit pas dépasser 300°C.
- La température de la face non exposée au feu ne doit pas dépasser 180 °C à la fin de l'essai [4].
- Une faible conductivité thermique : dans le bâtiment, les matériaux de construction sont considérés comme isolant si leur conductivité thermique est inférieure à $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [5].
- Une chaleur spécifique la plus élevée possible.
- Un haut point de fusion.
- Un coefficient de dilatation thermique le plus faible possible.

III-2 Caractéristiques mécaniques

Les mortiers de protection incendie doivent posséder les propriétés suivantes :

- Une bonne résistance à l'usure et aux chocs.

- Une masse volumique faible (800 Kg/m^3) permettant d'éviter le fluage sous son propre poids.
- Une bonne adhésion au support.

À la vue des contraintes s'exerçant sur les matériaux de protection incendie et des contraintes économiques relatives à la production de matériaux pour le bâtiment, il est difficile de trouver un seul matériau répondant à la fois aux critères thermiques et mécaniques. Aussi, afin de satisfaire le cahier des charges nous nous sommes orientés vers la formulation de matériaux composites et plus particulièrement de mortiers réfractaires. En effet un matériau composite va permettre d'obtenir un compromis entre les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques grâce aux différentes charges que l'on va ajouter à la matrice.

IV- Matériaux entrant dans la formulation de composites pour la protection incendie

IV-1 Définition d'un matériau composite

Historiquement, parmi les premiers composites utilisés par l'homme on trouve les arcs Mongols, 2000 ans avant J.C., leur arme en bois était contrecollée de tendon au dos et de corne sur sa face interne, le bois, premier matériau composite naturel utilisé et le torchi, matériau composite fabriqué par l'homme à partir d'argile et de paille.

Par définition, un matériau composite [6] est constitué d'au moins deux matériaux différents non miscibles. Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés différentes des constituants de base. Les matériaux composites sont constitués d'une ossature appelée renfort qui assure la tenue mécanique et d'une protection appelée matrice qui assure la cohésion de la structure et répartit les contraintes appliquées au matériau.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le concept de composite pour développer des matériaux alliant à la fois d'excellentes performances thermiques et de très bonnes propriétés mécaniques. Ainsi nous avons étudié les différents

matériaux utilisables dans le cadre de la protection incendie. Ceci nous a conduits à la formulation de « mortiers », constitués d'une matrice et de charges fonctionnalisées (charges à caractère de renfort thermique et charges à caractère de renfort mécanique).

IV-2 Les matrices

Le choix de la matrice ou plus exactement des matrices utilisables pour formuler des matériaux de protection incendie, est une étape primordiale. En effet, c'est à travers la matrice que les contraintes sont transmises aux renforts thermiques et mécaniques. Il est donc absolument nécessaire de connaître précisément les caractéristiques physicochimiques de la matrice afin de s'assurer que celle-ci jouera pleinement son rôle.

Dans le cadre d'une utilisation en protection incendie, la matrice doit présenter de très bonnes performances thermiques et mécaniques. Elle doit posséder un point de fusion élevé, une température de dégradation d'au moins 1300°C, être un bon isolant thermique, être dotée de bonnes performances mécaniques et les conserver à haute température. Par ailleurs, dans un souci d'industrialisation, celle-ci doit être peu coûteuse en matière première et en mise en forme, et facilement disponible en grande quantité.

Les matériaux susceptibles de présenter toutes ces caractéristiques ne sont pas très nombreux. En effet, nous pouvons d'ores et déjà éliminer les matériaux métalliques (très grande conductivité thermique) et les polymères (très faible résistance pyroscopique). Ainsi, il reste les matériaux inorganiques et parmi ces matériaux, les liants hydrauliques semblent être les meilleurs candidats. En effet, ceux-ci correspondent parfaitement aux critères de sélection mentionnés dans le paragraphe précédant. Ils ont une bonne tenue thermomécanique, sont relativement peu onéreux et sont faciles à mettre en œuvre.

L'étude bibliographique portera donc sur deux types de liants hydrauliques, candidats au rôle de matrice dans les mortiers de protection incendie, le plâtre et le ciment.

IV-2-1 Le plâtre

IV-2-1-1 Généralités

Le plâtre est un matériau utilisé depuis la plus haute Antiquité, d'abord comme enduit mural et de sol par exemple au 8^{ème} millénaire avant J. C. en Turquie, puis en tant que matériau de moulage comme dans le 6^{ème} millénaire avant J. C. à Jéricho ou encore pour le recouvrement de la grande pyramide de Gizeh par un stuc constitué de couches successives de plâtre, de chaux et de poudre de marbre. D'autres applications sont citées dans la Rome Antique comme le stuc sous sa forme actuelle, à savoir un mélange de plâtre, de poudre de marbre et d'un colorant, ce matériau est utilisé dans la construction depuis le 1^{er} siècle de notre ère. Le plâtre désigne à la fois le matériau de construction et la poudre qui permet de l'obtenir. La matière première, le gypse, est un sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les sulfates de calcium industriels proviennent de la déshydratation partielle ou totale du gypse. Les formes obtenues dépendent des conditions de température et de pression de vapeur d'eau sous lesquelles est réalisée la déshydratation. En particulier, après cuisson entre 110 et 140 °C, selon le fait que celle-ci est effectuée à pression atmosphérique ou en autoclave, le produit de déshydratation est le semihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, β ou α , le premier étant plus poreux que le second. Ces deux formes sont communément appelées " semihydrate β " et " semihydrate α ".

IV-2-1-2 Les phases α et β du semihydrate

Le semihydrate α est obtenu par cuisson du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en autoclave sous une pression de 1 bar et une température comprise entre 105 et 110 °C. On parle de préparation par voie humide. Le semihydrate α se présente sous forme de cristaux bien formés. Si le chauffage a lieu à l'air sec sans eau, on parle dans ce cas de préparation par voie sèche, on obtient la forme β du semihydrate. Le départ d'eau du gypse est violent et le semihydrate β cristallise mal. La Photo I-1 permet de comparer les deux formes de semihydrate ainsi obtenues.

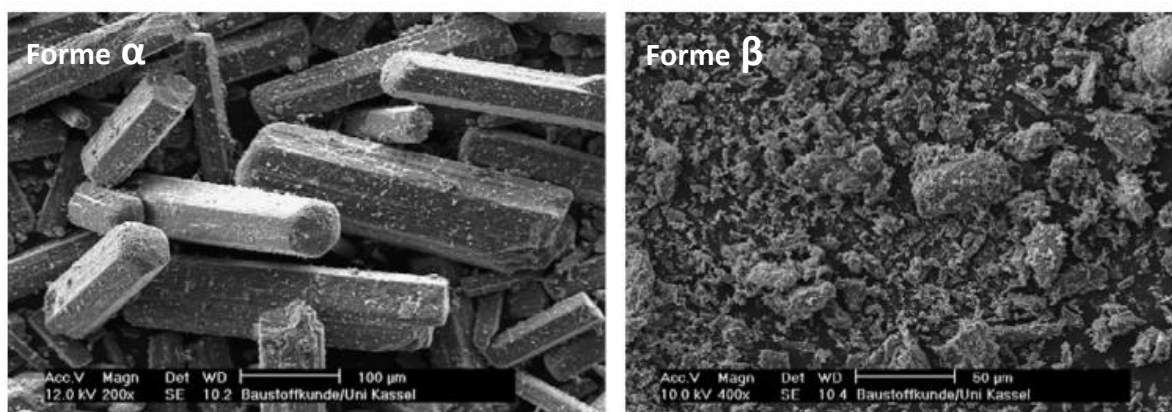


Photo I-1: Photos prises au MEB des deux formes de semihydrate (α et β) [7].

Le semihydrate β se présente sous forme de particules floconneuses d'où un taux de porosité assez élevé, des propriétés mécaniques plus faibles et une plus grande surface spécifique que la forme α ce qui entraîne une vitesse d'hydratation plus rapide pour le semihydrate β . Une étude menée par Lewry et Williamson [8] pour un rapport eau/plâtre de 0,6 montre effectivement que la forme α présente une vitesse d'hydratation plus faible et un temps d'induction plus court que la forme β [7]. C'est pour cette dernière raison que la forme β du plâtre est souvent préférée dans le milieu industriel.

D'un point de vue structural, les études par diffraction de rayons X ou par spectrométrie infrarouge n'ont révélé aucune différence entre ces deux structures [9]. Les principales différences entre les formes α et β du semihydrate sont récapitulées dans le Tableau I-4.

Paramètres	α - semihydrate	β - semihydrate
Dimensions des cristaux	10 - 20 μm	1 - 5 μm
Porosité de la matrice	non poreuse	poreuse
Cinétique de prise	faible	haute
Résistance finale	haute	basse

Tableau I-4: Différences entre les sulfates de calcium semihydratés α et β .

IV-2-1-3 Comportement thermique

L'une des propriétés les plus caractéristiques du gypse est son comportement remarquable au feu, qui a été reconnu et prouvé de tout temps. Cette protection a pu autrefois être obtenue grâce à de larges garnissages de plâtre remplissant complètement les intervalles séparant les éléments de construction. L'excellent comportement du plâtre au feu résulte de plusieurs propriétés :

- Le gypse est incombustible. Il est classé A1 sans essai, par décision de la commission européenne du 4 octobre 1996 établissant la liste des produits appartenant aux classes à « aucune contribution à l'incendie » lorsqu'il ne contient pas plus de 1 % en masse ou en volume de matière organique répartie de manière homogène.
- Il est mauvais conducteur de la chaleur. Il a une conductivité thermique relativement faible ($\lambda = 0,2 \text{ à } 0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) pour un matériau de construction [10].
- Il oppose une action antagoniste au développement du feu. En effet, sous l'action de la chaleur, le gypse subit une transformation chimique (déshydratation) résultant d'une réaction endothermique. Cette réaction, en même temps qu'elle absorbe de la chaleur et en neutralise les effets destructeurs, libère de l'eau.

A l'état sec, le gypse dont le principal constituant est le dihydrate de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contient environ 20 % en masse d'eau chimiquement liée. Pour libérer cette eau, ce qui se produit en cas d'incendie, il faut rompre la liaison moléculaire et, pour cela, fournir sous forme de chaleur une énergie importante, environ 711 kJ par kilogramme de plâtre. Il faut ensuite vaporiser cette eau, et pour cela, dépenser encore une énergie d'environ 544 kJ pour 200 g d'eau contenu dans 1 kg de plâtre initial, soit en tout quelques 1 255 kJ par kilogramme de plâtre. Tant que toute l'eau n'est pas libérée et vaporisée, la température du plâtre reste inférieure à 140 °C, température caractéristique du critère d'isolation défini par la réglementation.

Enfin, sous l'action du feu, le gypse ne donne naissance à aucun gaz ou vapeur de caractère toxique, corrosif ou asphyxiant, aucune fumée, ni aucun produit de décomposition combustible ou susceptible d'activer la combustion jusqu'à une température voisine de 1400 °C, température à laquelle la décomposition du sulfate a lieu.

Malgré ces nombreux avantages les matériaux uniquement à base de gypse ne permettent pas de garantir l'intégrité des ouvrages d'art. En effet, sous l'action de la chaleur, le départ de 20 % d'eau du matériau entraîne inévitablement de nombreuses fissures qui provoquent l'effondrement de la structure. La matrice gypse présente donc de nombreuses qualités mais elle doit être renforcée par des charges thermiques et mécaniques afin d'élaborer un composite conservant son intégrité à haute température.

IV-2-2 Le ciment

IV-2-2-1 Généralités

Les différents ciments présents sur le marché des liants hydrauliques sont en grande majorité issus du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. Dans l'industrie cimentière, afin de faciliter les descriptions chimiques des composants de base et des produits d'hydratation, la nomenclature utilisée fait correspondre les lettres A à Al_2O_3 , C à CaO, F à Fe_2O_3 , H à H_2O , S à SiO_2 et M à MgO. Etant donné la diversité des phases présentes dans les systèmes cimentaires, cette nomenclature sera adoptée.

Pour une question de coût nous nous intéresserons seulement au ciment Portland 32,5.

Les ciments Portland constituent le premier groupe du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, il s'agit des ciments utilisés majoritairement en génie civil [11].

Le ciment Portland se compose principalement de quatre phases formant le clinker [12]:

- le silicate tricalcique (C3S, alite) qui représente 50 à 70 % de la masse de ciment ;
- le silicate bicalcique (C2S, belite) qui représente 10 à 30 % de la masse de ciment ;
- l'aluminate tricalcique (C3A) qui représente 2 à 15 % de la masse de ciment ;
- l'aluminoferrite tétracalcique (C4AF, brownmillerite, anciennement célite) qui représente 5 à 15 % de la masse de ciment.

Il faut noter aussi la présence de composés mineurs comme des sulfates alcalins, de la chaux libre et des sulfates de calcium sous forme d'anhydrite ou de basanite représentant moins de 5 % de la masse de ciment et permettant de contrôler la réaction d'hydratation du C3A.

L'étude des réactions d'hydratation des composants du ciment dissocie artificiellement des mécanismes dont le déroulement est, dans les faits, simultané.

IV-2-2-2 Hydratation des silicates

Au contact de l'eau, les silicates tricalciques (Ca_3SiO_5) et les silicates bicalciques (Ca_2SiO_4) se dissolvent sous forme d'ions qui interagissent entre eux et forment des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Ces réactions sont exothermiques et peuvent servir de catalyseur à la réaction d'hydratation. Dans le cas du C2S, la cinétique d'hydratation est plus lente et la quantité de portlandite formée est plus faible. Les C-S-H sont des composés non cristallins. Ils ont les caractéristiques d'un gel et possèdent une composition variable, leur formule générale est la suivante : $(\text{CaO})_x (\text{SiO}_4)_y (\text{H}_2\text{O})_z$ avec $0,6 < x/y < 2$ et $1 < z < 4$. Leur composition moyenne est proche de $(\text{CaO})_{1,7} (\text{SiO}_4) (\text{H}_2\text{O})_4$. L'enchevêtrement du gel C-S-H donne sa solidité au ciment : les C-S-H se développent à la surface des grains de ciment non hydratés et comblent progressivement les interstices capillaires entre les grains. Au bout de quelques heures, la couche d'hydrates qui enrobe les grains de ciment devient assez épaisse pour ralentir la diffusion des ions et de l'eau vers les composants anhydres du système. L'hydratation ralentit de plus en plus, mais peut se poursuivre pendant des mois voire des années.

IV-2-2-3 Hydratation des aluminates

L'aluminate tricalcique est le composé du ciment le plus réactif avec l'eau [13]. C'est parce que l'hydratation des aluminates est très rapide que les cimentiers ajoutent du gypse au clinker pour contrôler ces réactions. Les réactions avec les aluminates s'effectuent en plusieurs étapes :

- Étape 1 : Formation d'ettringite (phase AFt). Les aluminates réagissent avec le sulfate du gypse pour former de l'ettringite TSA (TriSulfoAluminate de calcium hydraté) : $((\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3, 32 \text{ H}_2\text{O})$. Cette réaction est fortement exothermique. Une couche d'hydrates vient entourer les aluminates qui forment alors une couche protectrice autour du grain.
- Étape 2 : Transformation de l'ettringite en monosulfate de calcium hydraté. Lorsque le gypse est épuisé, la concentration en sulfates de la solution baisse. L'ettringite devient alors instable et se dissout pour former du monosulfate de calcium hydraté (appelé AFm) : $((\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4), 12 \text{ H}_2\text{O})$. Les réactions chimiques s'intensifient.
- Étape 3 : Hydratation des aluminates résiduels. Au bout de quelques semaines, en général, l'ettringite se transforme totalement en monosulfoaluminate. Au-delà d'un mois, les réactions se poursuivent lentement avec l'aluminate (C3A) et l'aluminoferrite (C4AF) pour former de l'aluminoferrite de calcium hydraté. Même si les séquences réactionnelles sont proches du C3A, l'aluminoferrite tétracalcique (C4AF) est nettement plus lent à réagir et n'apparaît de manière significative qu'une fois que le gypse est totalement épuisé.

IV-2-2-4 Comportement thermique

Lors de l'élévation de température, les principaux phénomènes se produisant dans les ciments sont des réactions de déshydratation. Ces réactions de déshydratation aboutissent à la formation d'un ciment composé de phases anhydres.

La variation volumique accompagnant les réactions de déshydratation [14] est de l'ordre de -21%. Cette variation de volume s'accompagne également d'une augmentation de la porosité du ciment, conduisant à la diminution des propriétés mécaniques du ciment.

Les bétons, principalement constitués de ciment, sont sujets aux phénomènes d'écaillage et d'éclatement. En effet à partir de 300 °C le ciment commence à s'écailler ce qui interdit de l'utiliser seul comme matrice. Il est donc entendu que tous les liants hydrauliques ne pouvant pas évacuer l'eau libérée lors des réactions de déshydratation, sont exposés aux phénomènes d'écaillage et d'éclatement.

IV-3 Les renforts thermiques

IV-3-1 Généralités

Les liants hydrauliques possèdent des conductivités thermiques relativement élevées, de l'ordre de 1 à 5 W.m⁻¹.K⁻¹ [15]. Il est donc nécessaire pour conférer aux matériaux finis à savoir le mortier de protection incendie, des valeurs de conductivité thermique plus basse, de charger la matrice avec des « renforts thermiques ».

Pour cela, trois solutions sont envisageables. Soit introduire dans la matrice des charges dont la conductivité thermique intrinsèque du matériau le constituant est inférieure à celle de la matrice, soit introduire de l'air (porosité) pour diminuer sa conductivité thermique [16-18], ou bien associer les deux. C'est cette troisième solution que nous privilégierons.

Les différents moyens d'introduire de l'air dans une matrice et l'étude de la microstructure du matériau en résultant permettent de comprendre et d'optimiser les propriétés d'isolation thermique des matériaux [16].

D'après la littérature, nous pouvons répertorier deux moyens d'introduire de l'air dans une matrice. Soit en créant des pores (porosité intra matricielle) à l'intérieur même de la matrice par action chimique ou mécanique [16-17], soit en introduisant dans la matrice des matériaux (charges) poreux(es) (porosité extra matricielle). Nous avons adopté cette seconde solution.

L'introduction de charges poreuses dans la matrice va donc améliorer les propriétés thermiques du composite. En effet, lorsque la porosité augmente, non seulement la conductivité thermique des matériaux diminue (compte tenu de la faible conductivité thermique de l'air $\lambda_{\text{air}} = 0,0251 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), la résistance aux chocs thermiques augmente [16] et les phénomènes d'écaillage et d'éclatement diminuent également [19-21].

En revanche, l'introduction de porosité dans la matrice induit un effet négatif sur les propriétés mécaniques. La porosité peut être assimilée à des défauts augmentant ainsi la probabilité de propagation de fissure dans le matériau. Le module d'élasticité est alors altéré ainsi que la résistance globale du matériau.

IV-3-2 La vermiculite

La vermiculite résulte de l'exfoliation de roche volcanique de la famille des phyllosilicates principalement des silicates d'aluminium de fer et de magnésium hydratés. L'expansion de cette roche par exfoliation peut atteindre de 10 à 30 fois son volume initial. Lors de cette exfoliation, la masse volumique apparente de la roche passe de $0,825\text{g.cm}^3$ à $0,097\text{g.cm}^3$ en valeurs moyennes. Elle se présente sous la forme de paillettes brunes argentées, Photo I-2, cristallisant dans un système monoclinique.

La structure lamellaire de la vermiculite renferme une grande quantité d'air, la porosité est de 90 %_v environ et lui apporte d'excellentes propriétés d'isolation thermique ainsi qu'aux mortiers l'intégrant [22]. Sa conductivité thermique est de $0,07 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Elle est donc largement utilisée dans le secteur du bâtiment pour réaliser des panneaux d'isolation phonique et thermique, mais également comme coupe feu [23].



Photo I-2 : Micrographie MEB de la vermiculite

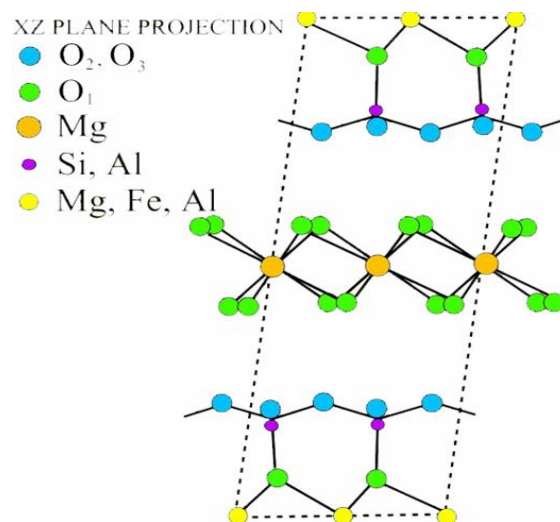


Figure I-5 : Structure cristalline de la vermiculite (monoclinique).

Son principal inconvénient est sa faible résistance mécanique. En compression les feuillets se compriment facilement et particulièrement lorsque les contraintes exercées sont perpendiculaires aux feuillets ; en traction le phénomène de délaminage des feuillets est prépondérant conduisant le matériau à la rupture.

Les principales caractéristiques de la vermiculite sont récapitulées dans le Tableau I-5. On note sa masse volumique ρ , sa conductivité thermique λ et sa température de fusion T_f .

	λ à 25 °C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	T_f (°C)	ρ (g.cm ⁻³)
vermiculite	0,06	1370	0,10

Tableau I-5: Caractéristiques de la vermiculite

La composition chimique de la perlite est présentée dans le tableau I-6 suivant :

Silicium (SiO₂)	39,4 %
Magnésium (MgO)	25,2 %
Aluminium (Al₂O₃)	8,8 %
Potassium (K₂O)	4,5 %
Fer (Fe₂O₃)	4,0 %
Calcium (CaO)	1,8 %
Carbonate (CO₂)	1,4 %
Titane (TiO₂)	0,8 %
Fluor (F)	0,5 %

Tableau I-6: Composition chimique de la vermiculite

IV-3-3 La perlite

La perlite résulte de l'expansion à 900°C d'une roche volcanique siliceuse. Cette expansion est due à la présence d'eau dans la roche, soit environ 6% de sa masse sous forme d'eau de constitution. L'expansion de cette roche peut atteindre de 4 à 20 fois son volume initial. La perlite ainsi obtenue, (Photo I-3), de structure amorphe principalement constituée de : 75%_m de SiO₂, 15%_m de Al₂O₃, 5%_m de Na₂O et des traces de CaO et Fe₂O₃, présente une masse volumique apparente

allant de $0,05 \text{ g.cm}^3$ à $0,40 \text{ g.cm}^3$ soit une porosité de 85% à 97%, et une conductivité thermique de l'ordre de $0,02 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $0,06 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

L'étude de l'influence de la perlite sur la conductivité thermique d'un composite à matrice cimentaire met en avant le rôle prépondérant de la porosité générée par la perlite sur la conductivité thermique [24]. En effet, plus que les oxydes constituant la perlite, c'est l'air qu'elle renferme qui apporte les qualités d'isolant thermique par sa valeur faible de la conductivité thermique. Par ailleurs, la température de fusion de la perlite (1100°C) permet son utilisation à haute température, ce qui est important pour une utilisation en protection incendie.

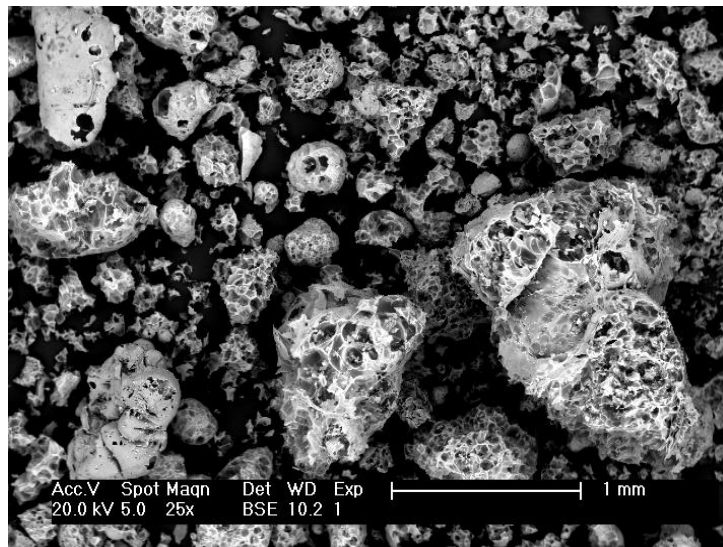


Photo I-3 : Micrographie MEB de la perlite expansée

Les caractéristiques physiques de la perlite lui confèrent donc un intérêt dans les secteurs de la construction comme pour les bétons légers, les panneaux et enduits isolants, ..., de l'horticulture dans le contrôle de l'hygrométrie, de la filtration par la porosité ouverte contrôlable et de la cryogénie de par sa faible conductivité thermique.

Les principales caractéristiques de la perlite sont récapitulées dans le Tableau I-7. On note sa masse volumique ρ , sa conductivité thermique λ et sa température de fusion T_f .

	λ à 25 °C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	T _f (°C)	ρ (g.cm ⁻³)
Perlite	0,04 – 0,05	1100	0,40

Tableau I-7: Caractéristiques de la perlite

La composition chimique [71] de la perlite est présentée dans le tableau I-8 suivant :

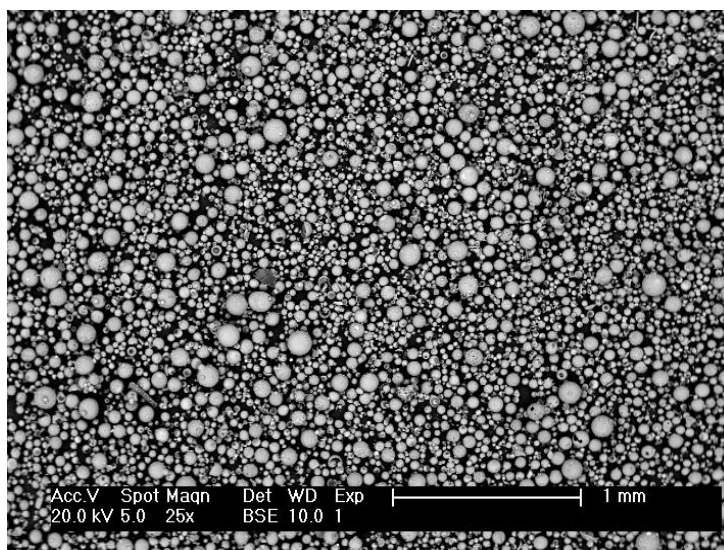
Silicium (SiO₂)	73 %
Aluminium (Al₂O₃)	15 %
Potassium (K₂O)	5 %
Sodium (Na₂O)	3 %
Fer (Fe₂O₃)	2 %
Calcium plus Magnesium (CaO. MgO)	1 %
Autres	1 %

Tableau I-8: Composition chimique de la perlite

IV-3-4 Les microsphères céramiques creuses

Les microsphères céramiques creuses sont à la base de nombreuses recherches tant leurs domaines d'application sont grands : supports catalytiques, absorbeurs d'ions, système pour délivrer des substances actives, biomatériaux, électronique, électromagnétisme, matériaux optiques, isolation thermique, mécaniques [25]. Les méthodes de préparation sont diverses et dépendent principalement du matériau dans lequel les microsphères doivent être synthétisées et des propriétés physicochimiques finales souhaitées. Parmi ces différentes méthodes nous pouvons mentionner les méthodes utilisant les plasmas [25-26], les méthodes utilisant la voie aqueuse [27] dont la méthode sol gel [28]. Enfin, dans le cadre de la valorisation des déchets industriels, il est possible de récupérer des microsphères céramiques creuses des cendres du fuel pulvérisé dans les fours à charbon [29].

L'intérêt de l'incorporation de microsphères céramique creuses dans les mortiers de protection incendie est triple. En effet les microsphères vont simultanément alléger le matériau de par leur faible masse volumique ($\rho < 1 \text{ g.cm}^{-3}$), diminuer la conductivité thermique du mortier par la présence d'air dans les microsphères ($\lambda = 0,1\text{--}0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et 70% de porosité environ) et enfin contribuer à une augmentation de la résistance mécanique en compression des mortiers grâce à leur géométrie sphérique (Photo I-4) [30]. Les études de l'influence des microsphères sur les propriétés mécaniques et thermiques des mortiers et bétons, aboutissent généralement aux mêmes conclusions : comparativement aux autres types de renforts thermiques comme la perlite, la vermiculite ou l'argile expansée...couramment utilisés dans les formulations de mortiers ou de bétons, les microsphères améliorent les performances mécaniques des matériaux tout en conservant des propriétés d'isolation thermique remarquables [31-32]. Le principal inconvénient des microsphères est leur prix, trois fois plus cher que la perlite et la vermiculite.



***Photo I-4 :** Micrographie MEB des microsphères Z-Light G3150 de la société 3M*

IV-3-5 Le mica

Le mica est un minéral formé principalement de phyllosilicates d'aluminium et de potassium [33]. Il est caractérisé par sa structure feuilletée, son éclat métallique et sa grande résistance à la chaleur. On distingue plusieurs variétés de micas :

- les micas muscovite aussi appelés micas blancs sont des silicates riches en aluminium et en potassium souvent utilisés dans le milieu industriel. Le mica muscovite a pour formule $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ [33-34]. Il cristallise dans le système monoclinique à bases centrées, présenté sur la Figure I-6.

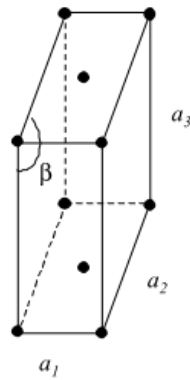


Figure I-6: Structure cristalline du mica muscovite

Les paramètres du réseau, déterminés par diffraction de rayon X sont [35] : $a_1 = 5,189 \pm 0,010 \text{ \AA}$; $a_2 = 8,995 \pm 0,020 \text{ \AA}$; $a_3 = 20,097 \pm 0,005 \text{ \AA}$ et $\beta = 95^\circ$. Le mica muscovite est composé de feuillets de silicates d'une épaisseur de 10 Å environ, reliés par une couche de potassium et qui s'empilent selon l'axe 3, comme décrit sur la Figure I-7.

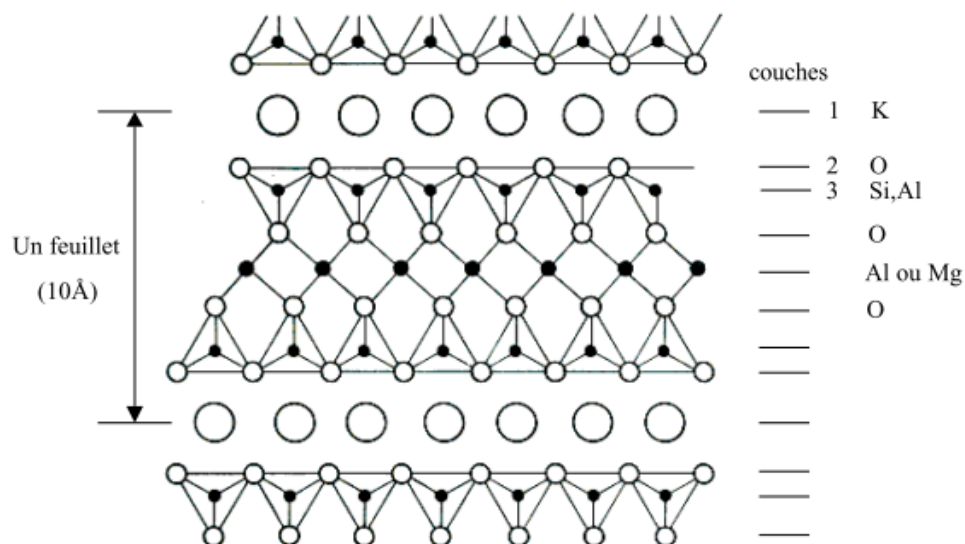


Figure I-7: Structure en feuillets du mica muscovite [33].

- Les micas magnésiens sont des silicates contenant surtout du magnésium avec du potassium et du fer. On distingue la phlogopite ou mica ambré de formule $\text{KMg}_3(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$, avec une teneur élevée en magnésium, et la biotite ou mica noir de formule $\text{KMg}_2\text{AlFe}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$, qui contient plus de fer que de magnésium d'où sa couleur caractéristique brun-noir.

Le mica présente une excellente stabilité à la chaleur. Il est insensible à des températures supérieures à 1000 °C, ininflammable et présente une faible conductivité thermique ($0,35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [34].

La densité du mica d'environ $0,24 \text{ g.cm}^{-3}$ est 2,5 fois plus élevée que celle de la vermiculite exfoliée. Il ne permettra donc pas de diminuer autant la densité du composite que le ferait l'ajout de vermiculite. Cependant, d'un point de vue mécanique, le mica possède de meilleures propriétés mécaniques que la vermiculite et notamment une résistance à la traction élevée.

IV-3-6 Conclusion

Parmi les renforts thermiques étudiés, les microsphères céramiques creuses ne sont pas retenues en raison de leur densité élevée et le mica n'est pas retenu en raison de sa conductivité élevée par rapport aux autres renforts.

Concernant la perlite et la vermiculite, ces deux charges présentent certains avantages et peuvent s'avérer complémentaires. En effet, les deux avantages essentiels de la vermiculite sont sa faible conductivité et sa très faible densité mais son inconvénient majeur est l'effet néfaste qu'elle a sur les propriétés mécaniques du composite. Cet inconvénient peut sans doute être compensé par la perlite qui présente une température de fusion élevée et surtout une bonne résistance à la traction. Pour ces raisons, nous avons retenu la vermiculite et la perlite en tant que renforts thermiques.

IV-4 Les renforts mécaniques

IV-4-1 Généralités

L'introduction de porosité dans la matrice par l'intermédiaire des renforts thermiques va considérablement diminuer les propriétés mécaniques des mortiers de protection incendie. En effet, la présence de porosité dans une matrice [36] augmente la probabilité de présence d'un défaut de taille critique pour la propagation de fissures et fait chuter fortement les propriétés mécaniques du matériau.

Il est donc impératif de renforcer la matrice pour palier à cette diminution des propriétés mécaniques. Les possibilités de renfort mécanique de la matrice peuvent être envisagées à deux échelles. La première, à l'échelle microscopique, consisterait à optimiser la prise hydraulique de la matrice afin de favoriser les liaisons entre les hydrates se formant lors de la prise hydraulique et de diminuer la présence de porosité intramatricielle. La seconde, à l'échelle macroscopique, consiste à introduire des fibres dans la matrice qui vont alors renforcer les propriétés mécaniques de la matrice en supportant les contraintes appliquées au matériau.

Nous avons ainsi retenu les fibres de verres, les fibres de quartz, les fibres de basalte, les fibres de wollastonite et la fumée de silice.

IV-4-2 Les fibres de verre

Les fibres de verres sont majoritairement utilisées dans des matrices polymères et donnent lieu à une multitude de composites ayant des propriétés particulières. Pourtant leur utilisation dans des matrices cimentaires remontent aux années 1970 et ont donné lieu à de nombreuses recherches dans ce domaine [37].

L'incorporation de fibres de verre brutes dans des matrices de types liants hydrauliques pose des problèmes de résistances aux agressions alcalines. En effet, les ciments sont des milieux fortement alcalins ($\text{pH} > 12$) et lors de l'hydrolyse, la silice des fibres de verre est attaquée par les hydroxydes alcalins généralement NaOH ou KOH, pour former des hydroxydes de silicium et corroder les fibres de verres. Celles-ci perdent alors leur capacité de renfort mécanique par perte d'adhésion entre les

fibres et la matrice ne permettant plus le transfert des contraintes de la matrice vers les fibres, et ne sont donc plus d'aucune utilité. Cependant, l'ensimage des fibres de verres permet d'améliorer la protection des fibres et la qualité des interfaces fibres/matrice qu'il s'agisse de matrices organiques [38-39] ou des matrices inorganiques [37]. C'est généralement l'oxyde de zirconium qui est utilisé pour ensimer les fibres incorporables dans du ciment [40]. Mais, de plus en plus de fibres sont ensimées avec des polymères [41] car ceux-ci présentent l'avantage de faciliter la mise en forme.

Les fibres de verres, essentiellement constituées de silice amorphe, présentent des performances de renfort mécanique jusqu'à leur température de transition vitreuse de l'ordre de 650°C. On parle de température de transition vitreuse même si il est impossible de déterminer précisément cette température [42]. Leur utilisation pour des applications à haute température reste donc limitée.

IV-4-3 Les fibres de quartz

Les fibres de quartz, contrairement aux fibres de verres, sont des fibres cristallisées. Elles présentent un point de fusion plus élevé, de l'ordre de 1700°C, et une température d'utilisation plus élevée également, de l'ordre de 1500°C, puisque le quartz ne présente pas de phénomène de transition vitreuse.

La fabrication des fibres de quartz est environ quatre fois plus onéreuse que celle des fibres de verre. D'autres types de fibres présentant des performances équivalentes aux fibres de quartz en termes de tenue thermomécanique tout en étant moins chères et disponibles sur le marché. Il s'agit des fibres de wollastonite et des fibres de basalte.

IV-4-4 Les fibres de wollastonite

La wollastonite est un silicate de calcium se présentant sous la forme de cristaux aciculaires, comme l'illustre la micrographie MEB de la Photo I-5. La wollastonite est un matériau cristallisé (maille triclinique) dont le point de fusion atteint 1540°C.

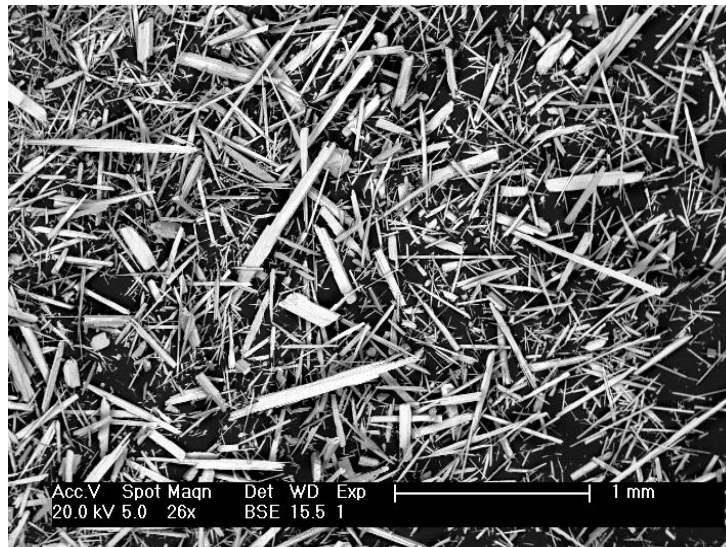


Photo I-5 : Micrographie MEB de la wollastonite

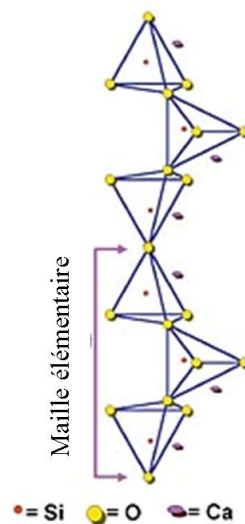


Figure I-8: Structure cristalline de la wollastonite

L'incorporation des fibres de wollastonite se fait dans divers types de matrices, principalement des matrices céramiques et polymères [43]. La formulation de composites céramique-céramique à base de wollastonite peut être envisagée soit pour stabiliser le comportement thermique de la matrice [44] soit le plus souvent, pour améliorer les caractéristiques mécaniques de celle-ci [45-48].

IV-4-5 Les fibres de basalte

Le basalte est une roche volcanique dure, dense, de couleur sombre, composée principalement de plagioclase, pyroxène, et d'olivine. Les fibres extrudées à partir de basalte naturel fondu présentent un point de fusion de 1450°C. Le prix de revient des fibres de basalte est identique au prix de revient des fibres de verre, ce qui en fait d'excellentes concurrentes, étant donnée leur tenue thermomécanique. Toutefois, de par sa forte teneur en silice, de 50 à 60% en masse, le basalte est sensible aux agressions alcalines et comme les fibres de verre, les fibres perdent leur propriétés mécaniques lorsqu'elles sont incorporées dans du ciment [49].

IV-4-6 La fumée de silice

La fumée de silice est composée de grains de silice amorphes. Ces grains sont de petites tailles, inférieures ou égales à 1µm). L'augmentation des propriétés mécaniques induite par la présence de fumée de silice dans des proportions inférieures à 20% de la masse de ciment peut être attribuée à deux effets [50-52] :

- Le remplissage des espaces entre les grains de ciment par la fumée de silice permettant d'obtenir des matériaux plus compact.
- La réaction pouzzolanique entre la silice et la chaux libre donnant lieu à des silicates de calcium hydratés (CSH), stables et performant, et créant des ponts entre la pâte de ciment et les agrégats.

L'utilisation de fumée de silice pour renforcer les propriétés mécaniques pourrait donc s'avérer intéressante si sa résistance pyroscopique était plus importante. En effet, la fumée de silice constituée principalement de silice amorphe, elle possède donc le même point de fusion que la silice, et par conséquent, diminuera les performances thermiques de mortiers de protection incendie.

IV-4-7 Conclusion

Nous souhaitons mettre au point un matériau coupe feu 4 heures avec une faible densité (800 Kg/m³).

En conclusion de ce chapitre nous avons retenu le plâtre comme matrice, la vermiculite et la perlite en tant que renfort thermique et parmi les cinq renforts mécaniques nous avons sélectionné le ciment car c'est celui qui a le module le plus élevé, qui est le moins onéreux et le plus facilement disponible.

Les autres matrices hydrauliques n'ont pas été retenues car l'industriel imposait le plâtre comme matrice.

Concernant la wollastonite elle présente de bonnes propriétés mécaniques mais lors des premiers essais (annexe 1) nous avons constaté que cette dernière provoque des fissurations dans le matériau, c'est pourquoi nous l'avons également éliminée.

Concernant la fumée de silice nous l'avons écartée car elle est très difficile à manipuler notamment à cause des fumées toxiques qu'elle dégage.

Chapitre II

Techniques de caractérisation

Dans ce chapitre nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser les différents échantillons élaborés au cours de ce travail.

I- Analyse Thermique Différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode permettant de déterminer les températures et les quantités de chaleur dégagées correspondant aux modifications du matériau en fonction de la température. Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon T_{ech} et une référence T_{ref} thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée. Tandis que, la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte ou un gain.

Dans ce travail, l'analyse thermique différentielle est couplée à la thermogravimétrie.

Les résultats obtenus fournissent des informations sur le taux d'hydratation ainsi que les températures de décompositions des différents constituants.

L'appareil utilisé est du type SETARAM TG-DTA 92. Il est constitué d'une balance à haute précision avec une nacelle en alumine (pour éviter les réactions parasites), et d'un four pouvant atteindre 1 600°C. L'ensemble, piloté par un ordinateur, permet le tracé simultané de la courbe de variation de masse de l'échantillon et de la courbe d'analyse thermique différentielle. L'appareil permet de travailler sous atmosphère contrôlée. La figure II-1 présente un schéma simplifié du dispositif utilisé.

Les mesures sont effectuées sous air, la sensibilité est de 1 μ g.



Figure II-1 : Dispositif d'ATD-TG couplées.

II- Calorimètre Différentiel à Balayage (DSC)

Le principe de mesure est fondé sur la comparaison des phénomènes thermiques entre deux cellules : une cellule contenant l'échantillon et une cellule de référence (Figure II-2). Pour chaque échantillon, trois mesures sont réalisées : une mesure avec la cellule de référence vide (blanc), une mesure avec un saphir dans la cellule de référence et une mesure avec l'échantillon considéré.

Les mesures sont effectuées à basse température entre -10 et 80 °C avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹ afin d'obtenir un signal stable à température ambiante. Le système est refroidi avec de l'azote liquide.



Figure II-2 : Dispositif DSC

La résolution de l'appareil est de $0,8 \mu\text{W}$, les creusets sont en aluminium, d'une capacité de 30 ou $100 \mu\text{L}$.

III-Dilatométrie

La dilatométrie ou l'analyse thermomécanique est une technique mesurant la déformation d'un échantillon sous contrainte non oscillatoire lorsqu'il est soumis à une programmation en température, sous atmosphère contrôlée.

Le dilatomètre permet de mesurer de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température, du temps et de la nature de l'atmosphère.

Le dilatomètre est constitué d'un four et d'un capteur pour la mesure des variations de longueur. Le capteur, qui mesure en continu la position du palpeur reposant sur l'échantillon, est fondé sur un système électromagnétique de compensation de forces. Ce dispositif permet de solliciter l'échantillon avec des forces constantes.

Lors d'un incendie un matériau est sollicité de manière thermomécanique, le dilatomètre est l'appareil qui permet de se rapprocher le plus possible de la réalité.

Lors de nos travaux nous avons utilisé un dilatomètre Setaram (figure II-3), tous les échantillons étudiés par dilatométrie suivront la même procédure c'est-à-dire une charge appliquée de 5 g, et un chauffage de 25 °C à 1200 °C à une vitesse de 10 K/min puis un palier à 1200 °C pendant 1 heure.

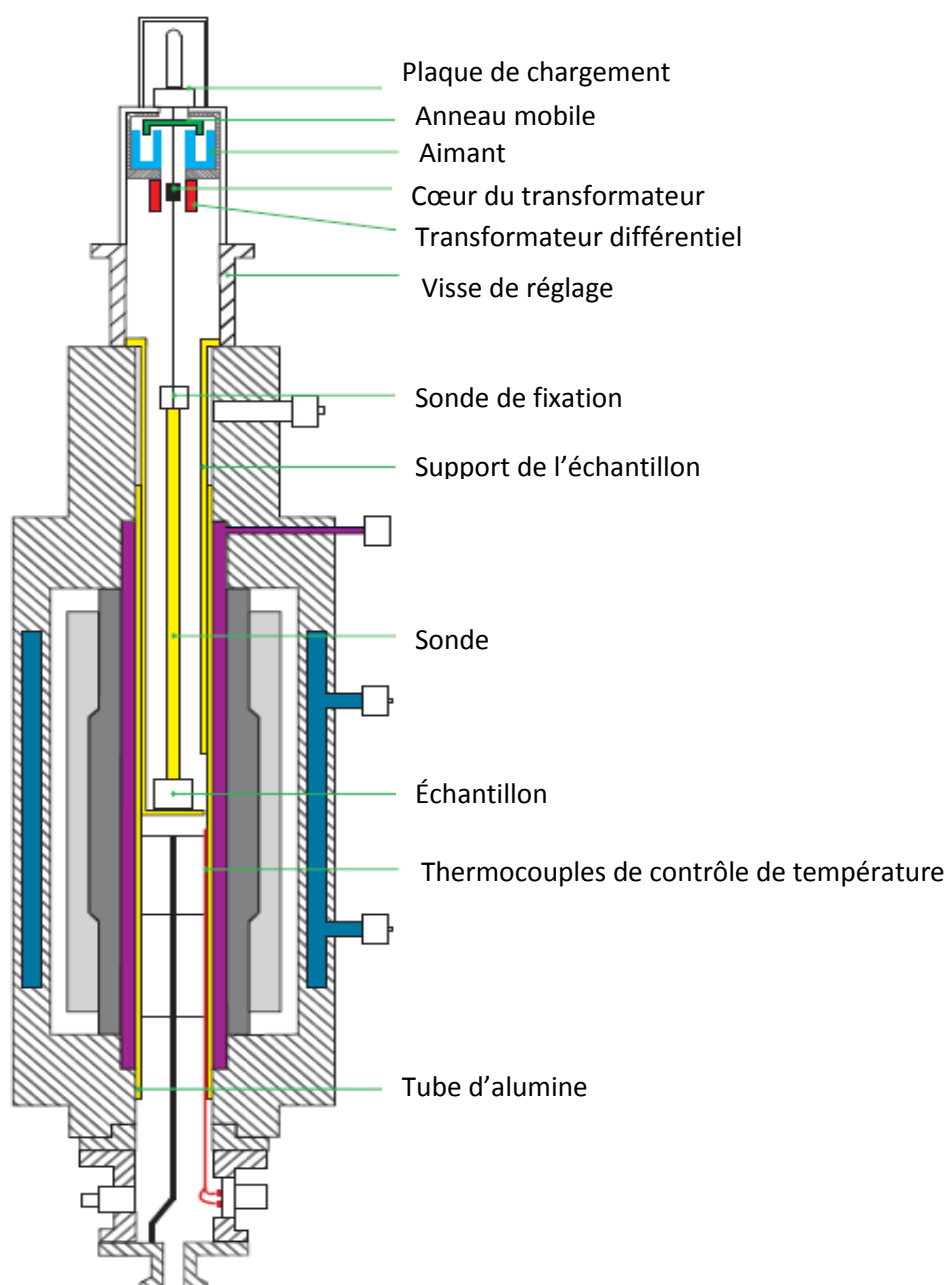


Figure II-3 : Schéma d'un dilatomètre

La gamme de température est de l'ambiante à 1600 °C, la résolution est de 0,2 nm. La taille maximale des échantillons est de 20 mm de longueur et 10 mm de diamètre. La gamme de mesure est de ± 2 mm.

IV- Diffraction des Rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ , avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires $d(hkl)$ où h , k et l sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon la loi de Bragg. Cette loi montre qu'à chaque famille de plans réticulaires (hkl) est associé un rayon diffracté tel que : $2 \cdot d(hkl) \sin(\theta) = n\lambda$, où n représente l'ordre de la réflexion et θ est l'angle de Bragg. L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUCKER-SIEMENS D5000 muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde $\lambda(K\alpha_1) = 0,15406$ nm et $\lambda(K\alpha_2) = 0,15440$ nm. L'équipement est muni d'un monochromateur arrière sélectionnant le doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$. L'échantillon est sous forme de poudre sur support plan ou de pastille : le faisceau incident irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle θ . Le détecteur capte le rayonnement diffracté selon un angle 2θ . Les divers diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode classique où les angles θ et 2θ sont couplés (Figure II-4) dans un domaine angulaire en 2θ variant de 10° à 100° , avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 20 s à chaque pas.

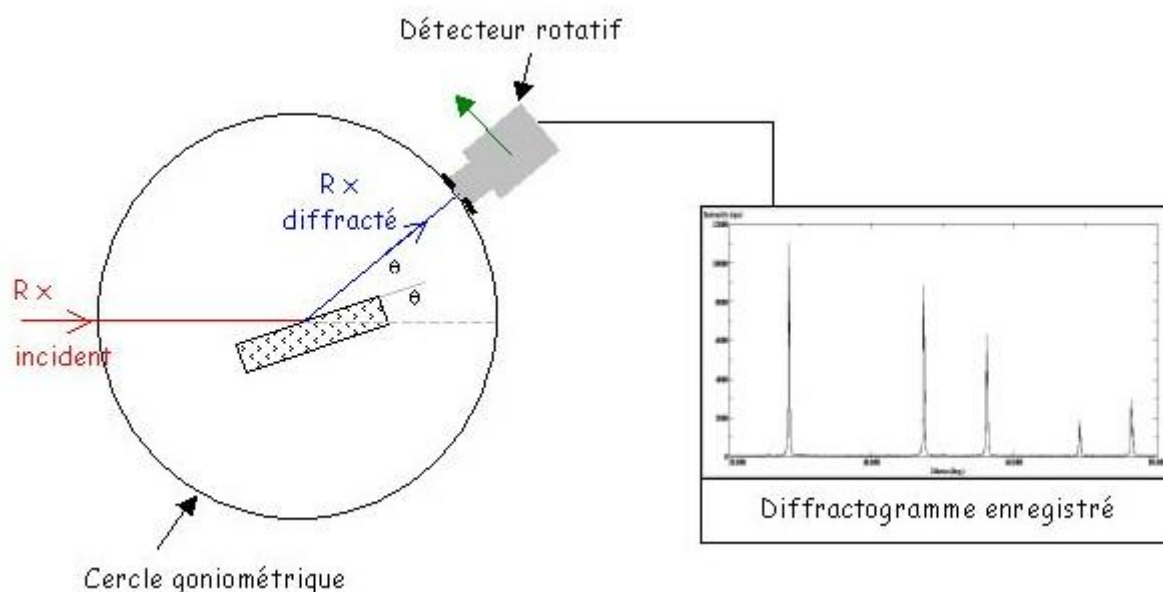


Figure II-4 : Schéma de principe du diffractomètre.

L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de références du fichier JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards).

V- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons mono-énergétique (monochromatique) avec un réseau atomique. Les interactions électrons-électrons donnent lieu à de multiples réponses : électrons rétrodiffusés, électrons secondaires et émission X notamment. L'appareil utilisé est un PHILIPS XL30. Il est couplé à un détecteur d'émission de rayonnement X de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet, par analyse des émissions caractéristiques des éléments, de déterminer la composition élémentaire quantitative locale d'un échantillon. Il présente une résolution maximale de 100 nm. Les observations sont réalisées sous des tensions allant de 10 à 25 kV, selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Lorsqu'un échantillon est isolant, une métallisation est nécessaire pour le rendre conducteur. Généralement un dépôt d'or ou de carbone est utilisé. D'autre

part, dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de cette imagerie MEB n'est pas opportune. En effet, la faible taille des particules est généralement inférieure à la limite de résolution du MEB. Ces images n'apportent d'informations que sur l'ensemble des nanoparticules, ou bien sur l'ensemble des agglomérats des poudres. C'est la raison pour laquelle il est indispensable d'avoir recours à la microscopie électronique en transmission (MET). La figure II-5 présente un schéma simplifié du dispositif MEB.

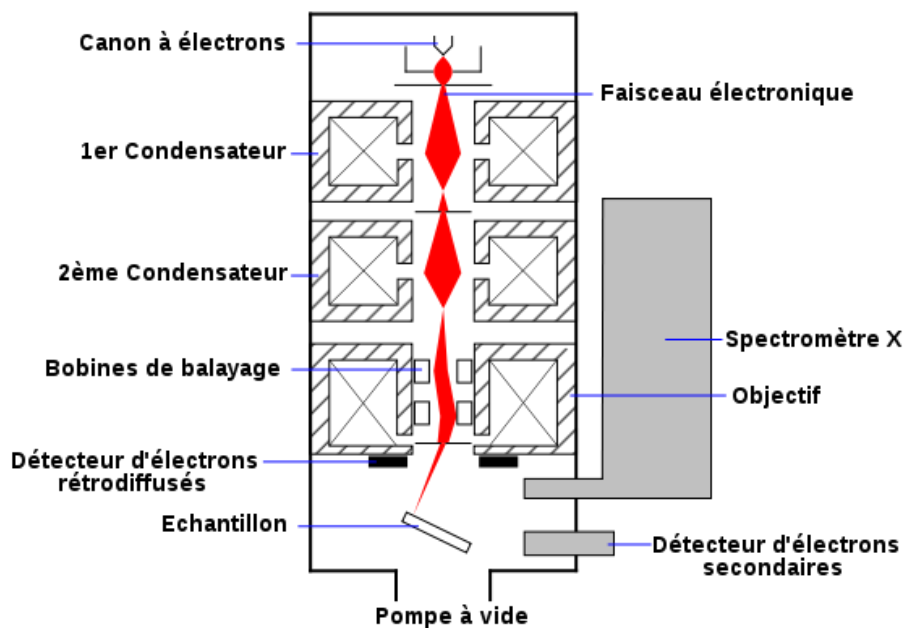


Figure II-5 : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

VI- Microscopie électronique à transmission (MET)

Dans le cas de la microscopie électronique en transmission, on s'intéresse aux électrons transmis, diffusés et diffractés. Cette méthode permet d'une part, d'obtenir des images de nanoparticules avec une bonne résolution et, d'autre part, faire de la microanalyse X locale et obtenir des clichés de diffraction. Ceux-ci permettent d'identifier à une échelle locale les différentes phases présentes dans un solide hétérogène de faible taille par comparaison aux fichiers JCPDS et de déterminer les paramètres du réseau cristallin. L'appareil utilisé est de type Tecnai G2 fonctionnant

avec une tension d'accélération de 200 kV. Il est muni d'un canon à électrons à pointe de LaB6 (Figure II-6). L'échantillon, sous forme de poudre, est dispersé sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Cet appareil est équipé d'un système d'analyse X de type EDAX permettant d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les éléments chimiques présents dans les échantillons.

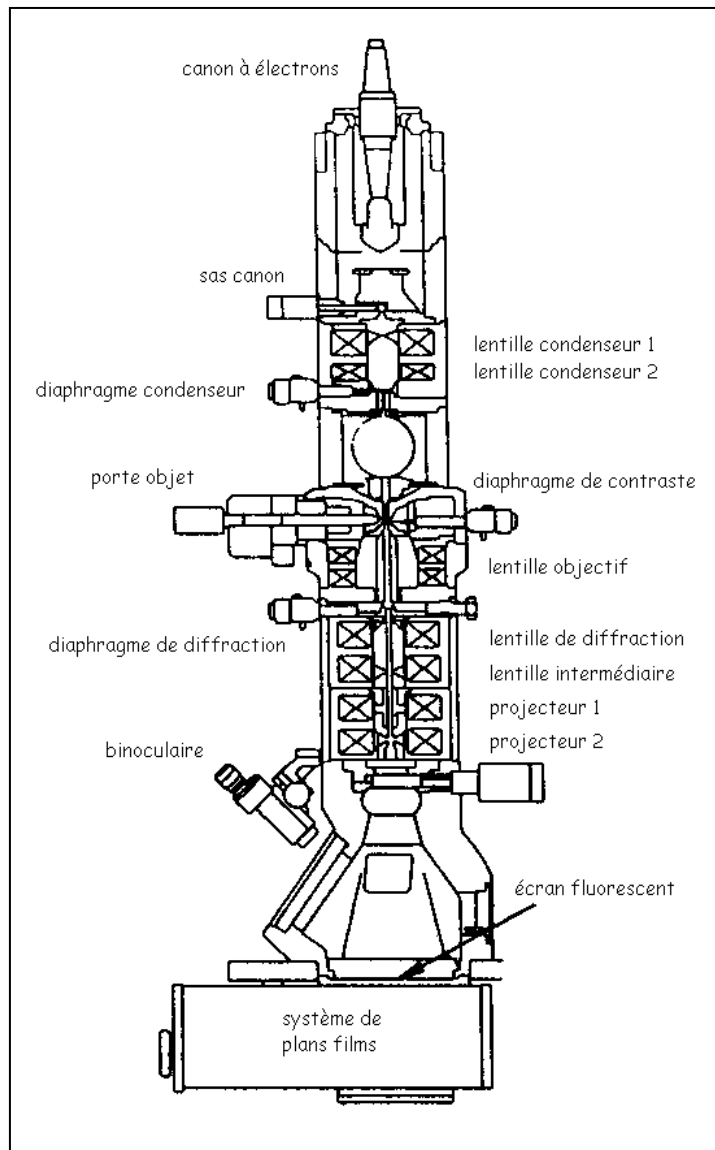


Figure II-6 : Schéma simplifié du dispositif de MET

VII- Conductivité thermique

VII-1 Disque chaud

Il s'agit d'une méthode transitoire basée sur l'utilisation d'une sonde en forme de disque. La sonde Hot Disk se compose d'un motif conducteur électrique qui se présente sous la forme d'une double spirale en Nickel, qui a été gravée sur une fine feuille de Kapton. Cette spirale est prise en sandwich entre deux feuilles minces d'un matériau isolant (Kapton, Mica, etc.) (Photo II-1).



Photo II-1: Sonde Hot Disk

La sonde Hot Disk est placée entre deux échantillons du matériau à caractériser (photos II-2) – les surfaces des échantillons en contact avec la sonde devant être planes. Le principe consiste à faire passer un courant électrique dans la sonde, pour générer une augmentation de température de un à plusieurs degrés, et d'enregistrer l'élévation de résistance (température) au cours du temps.

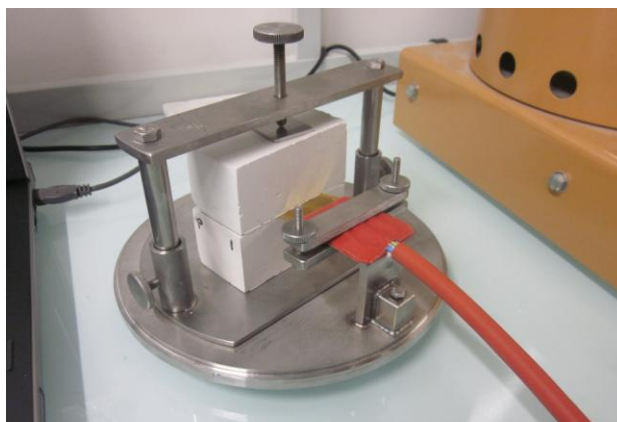


Photo II-2: Dispositif de mesure Hot Disc

La sonde Hot Disk est donc utilisée à la fois comme source de chaleur et comme capteur de température (Photos II-3 et II-4).

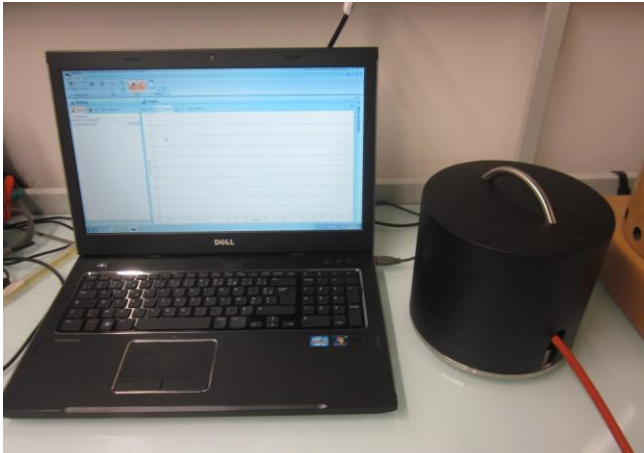


Photo II-3 et Photo II-4 : Dispositif de mesure Hot Disc

La solution de l'équation de la chaleur est basée sur l'hypothèse que le capteur Hot Disk est situé dans un milieu infini [53]. Ceci signifie que l'enregistrement du régime transitoire doit être interrompu dès que l'influence du milieu extérieur est enregistrée par le capteur.

La surface des deux échantillons en contact avec la sonde doit être plane. Il est important de noter que la taille de la surface plane de l'échantillon doit être sensiblement plus grande que le diamètre de la spirale de la sonde Hot Disk afin de ne pas enregistrer des régimes transitoires trop courts.

Pour décrire comment le Hot Disk se comporte théoriquement, l'équation de la chaleur est résolue en considérant que la sonde Hot Disk est constituée d'anneaux concentriques, sources de chaleur, placés dans un échantillon infini [54].

Si la sonde Hot Disk est chauffée électriquement, l'augmentation de la résistance en fonction du temps peut être donnée par :

$$R(t) = R_0 \{1 + \alpha * [\Delta T_i + \Delta T_{ave}(\tau)]\}$$

Équation II-1

R_0 est la résistance de la sonde juste avant le chauffage, c'est-à-dire à $t = 0$, α représente le TCR (Temperature Coefficient of the Resistivity), ΔT_i est la différence de température qui apparaît sur les fines couches isolantes qui recouvrent les deux côtés du matériau de la sonde en nickel. $\Delta T_{ave}(\tau)$ est l'élévation de température de la surface de l'échantillon en contact avec la sonde.

De l'Equation II-1 on obtient l'élévation de température enregistrée par la sonde (Equation II-2) :

$$\Delta T_{ave}(\tau) + \Delta T_i = \frac{1}{\alpha} * \left(\frac{R(t)}{R_0} - 1 \right)$$

Équation II-2

Ici ΔT_i est une mesure du "contact thermique" entre la sonde et la surface de l'échantillon avec $\Delta T_i = 0$ qui représente un "contact thermique" parfait.

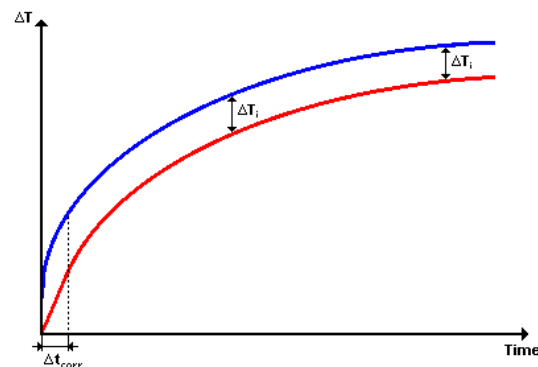


Figure II-1 : Courbe de l'élévation de température de la sonde et de l'échantillon

Sur la figure II-7, la courbe bleue montre l'élévation de température de la sonde et la rouge celle de la surface de l'échantillon.

ΔT_i devient constant après un temps très court Δt_i qui peut être estimé comme :

$$\Delta t_i = \frac{\delta^2}{a_i}$$

Équation II-3

Où δ est l'épaisseur de la couche isolante et a_i la diffusivité thermique de la couche de matériau.

La dépendance temporelle de l'élévation de température est donnée par la théorie comme (Equation II-4):

$$\Delta T_{ave}(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{3/2} * \eta * \lambda} * D(\tau)$$

Équation II-4

où P_0 est la puissance totale délivrée par la sonde, η est le rayon global du disque de la sonde, λ est la conductivité thermique de l'échantillon testé et $D(\tau)$ est une fonction sans dimension dépendante du temps avec :

$$\tau = \sqrt{\frac{t}{\Theta}}$$

Équation II-5

Dans cette équation II-5, t est le temps mesuré depuis le début du régime transitoire, et Θ est le temps caractéristique défini par :

$$\Theta = \frac{\eta^2}{a}$$

Équation II-6

où a est la diffusivité thermique de l'échantillon.

Maintenant, en traçant l'élévation de température enregistrée en fonction de $D(\tau)$ on obtient une droite, dont l'intersection est ΔT_i et la pente $\frac{P_0}{\pi^{3/2} * \eta * \lambda}$ en utilisant des temps expérimentaux bien supérieurs à Δt_i .

Puisque a et donc Θ sont connues avant l'expérience, la droite finale à partir de laquelle la conductivité thermique est calculée est obtenue par un processus itératif. Il est donc possible de déterminer à la fois la conductivité thermique et la diffusivité thermique à partir de l'enregistrement du régime transitoire.

La gamme de mesure de la conductivité est de $0,01$ à $500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La température de mesure est de -30 à 750°C .

VII-2 Fil chaud

La méthode du fil chaud (Transient Hot-Wire) (photos II-5, II-6 et II-7) est une technique transitoire basée sur la mesure de l'élévation de température d'une source de chaleur linéaire constituée par le fil chaud incorporé dans le matériau testé.

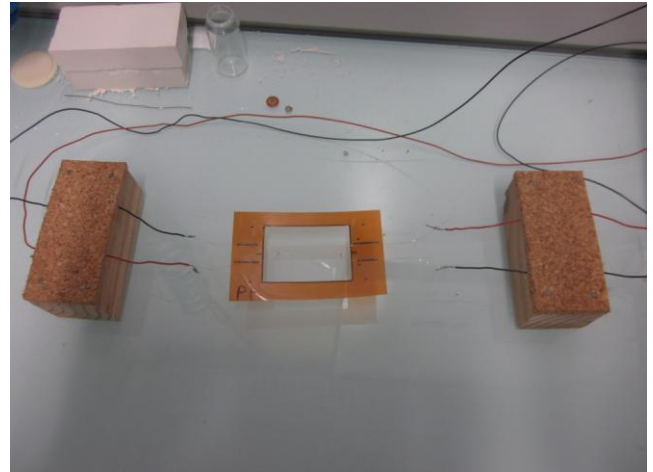
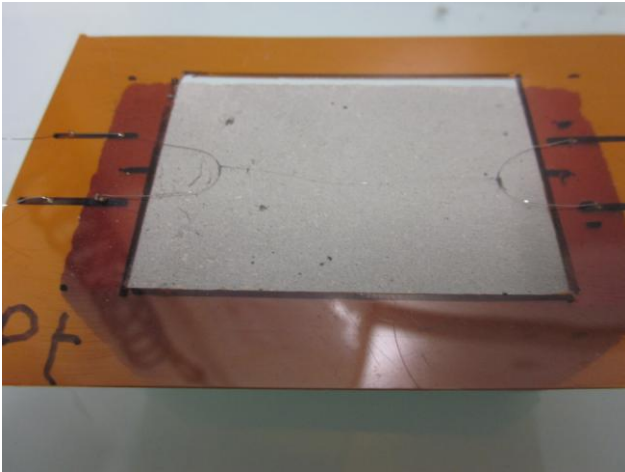


Photo II-5 et Photo II-6 : Sonde de mesure du fil chaud

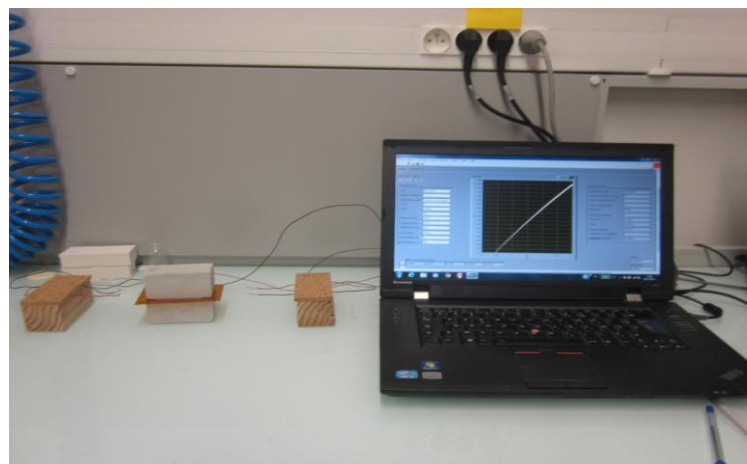


Photo II-7 : Dispositif de mesure fil chaud

Dans un matériau solide, le chauffage du fil chaud par effet joule induit un transfert de chaleur par conduction à travers le matériau. La conductivité thermique devient accessible via le développement mathématique proposé par Carslaw et la mesure de la température du fil chaud. La précision de la conductivité thermique dépend de la mesure des paramètres électriques comme la tension et le courant, et la caractérisation précise du fil chaud par le coefficient de température du métal et par le rapport diamètre / longueur.

A partir de $t = 0$, on fait passer un courant constant ($\phi = 0$ si $t < t_0$ et $\phi = \phi_0$ si $t > t_0$) dans le fil et on relève l'évolution de la température $T_0(t)$ de ce fil. Pendant le temps où la perturbation n'a pas atteint les autres faces c'est-à-dire où l'hypothèse du milieu semi-infini est valide, on peut considérer que le transfert au centre de l'échantillon autour du fil est radial. La modélisation de ce transfert de chaleur permet de calculer l'évolution de la température au centre de l'échantillon. On applique une méthode d'estimation de paramètres pour calculer les valeurs de la conductivité thermique λ [54].

Ces montages permettent d'obtenir un profil linéaire pour la courbe $T_0 = f[\ln(t)]$ et d'évaluer ensuite la valeur de la conductivité thermique λ . La principale source d'incertitude est la valeur de la densité linéique de flux de chaleur $\frac{\Phi}{L}$, la mesure de la puissance électrique est précise, mais il faut utiliser une longueur de chauffe suffisante pour diminuer l'incertitude sur S .

La mise en œuvre de la méthode nécessite en outre une alimentation stabilisée et un dispositif d'enregistrement de la tension aux bornes du fil. Un enregistrement d'une durée de 60 secondes après le début du chauffage est en général suffisant pour déterminer la conductivité thermique λ .

Le principe de la méthode THW est basé sur le fait qu'un fil métallique infiniment long de rayon r_0 , immergé dans un milieu fluide de conductivité et diffusivité thermiques respectivement λ et α , de température initiale uniforme T_0 et soumis à un flux de chaleur linéique q , est susceptible de provoquer des transferts purement conductifs et unidimensionnels au sein du fluide. La température instantanée $T(t)$ du fil est donnée par l'équation II-7 [55]:

$$T(t) - T_0 = \Delta T(t) = \left(\frac{q}{4 * \pi * \lambda} \right) \ln \left(\frac{4 * F0}{C} \right)$$

Équation II-7

où FO est le nombre de Fourier défini par : $FO = a t / r_0^2$ et où $C = e\gamma = 1,781$ avec γ la constante d'Euler ($\gamma = 0,5772$).

L'équation II-7 est la solution analytique du modèle idéal de conduction thermique, uniquement valable pour $FO \gg 1$ et pendant un intervalle de temps limité sans transferts convectifs dans le milieu liquide. Dans la pratique, la réponse $e(t)$ du fil à la surchauffe $\Delta T(t)$ résultant de l'effet Joule dû au passage d'un courant constant i à travers celui-ci est donnée par l'Equation II-8 :

$$e(t) = R(t) * i = R_0 (1 + \beta_0 * \Delta T(t)) * i$$

Équation II-8

où $R(t)$ est la résistance électrique instantanée du fil correspondant à une température $T(t)$ et β_0 le coefficient de température du fil déterminé à partir d'un étalonnage. En tenant compte des équations (7) et (8), la conductivité thermique λ peut-être déduite de :

$$\lambda = \left(\frac{q * R_0 * \beta_0 * i}{4 * \pi} \right) * \left(\frac{de(t)}{d(\ln t)} \right)^{-1}$$

Équation II-9

où $de(t) / d(\ln(t))$ est une constante numérique déduite des données expérimentales pour les valeurs de t assurant l'absence de convection thermique et $FO \gg 1$

Cette méthode permet de réaliser des mesures de la température ambiante à 100°C. La plage de mesure de conductivité est de 0,02 à 5 W.m⁻¹.K⁻¹. La précision des mesures est de 5%.

VIII- Flexion trois points

Les essais de flexion trois points sont réalisés sur une presse ADAMEL LHOMARGHY Y35 et conformément à la norme NF EN 12390-5 [56]. Les capteurs de force utilisés sont de 2kN et 20kN. Une éprouvette parallélépipédique (16x4x4cm) [57] est posée sur deux appuis, puis on applique une force par un troisième appui jusqu'à rupture du matériau. L'éprouvette est alors soumise à un état de contrainte en flexion du côté des deux appuis et à un état de contrainte en compression sur le côté n'ayant qu'un appui, Figure II-8.

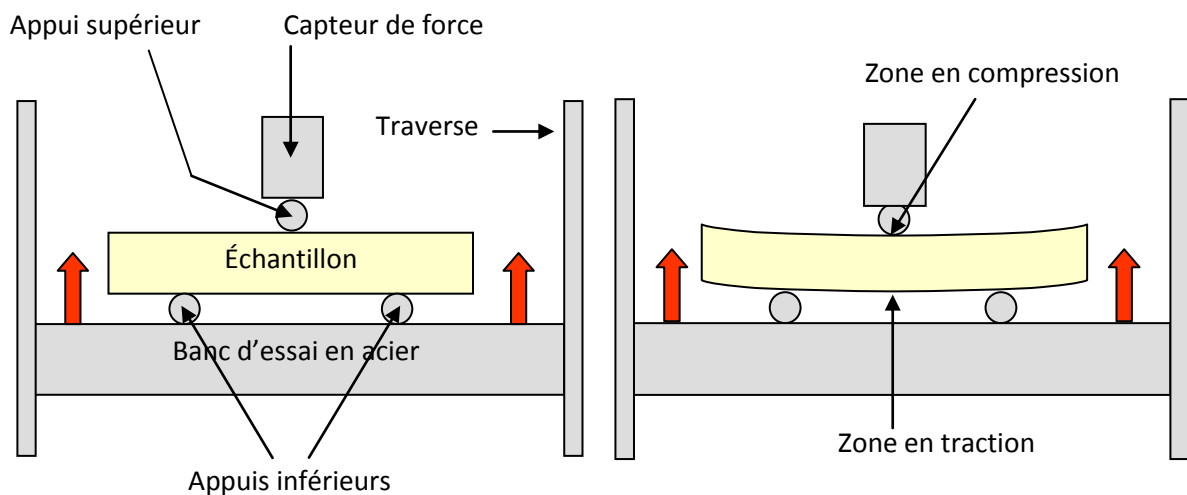


Figure II-8 : Schéma de principe des essais de flexion 3 points.

Lors des essais de flexion 3 points nous mesurons deux paramètres. D'une part le déplacement du banc d'essai et d'autre part la force exercée sur l'échantillon induite par le déplacement du banc. Le déplacement du banc est mesuré par un codeur optique monté sur un moteur, qui permet de déplacer le banc le long des traverses à l'aide de vis sans fin. Le codeur délivre des impulsions à une fréquence proportionnelle à la vitesse de rotation du moteur. Puis pour assurer le déplacement de la traverse, le banc d'essai calcule le nombre de tours que les vis sans fin doivent effectuer avec une résolution de 0,01 mm. Le déplacement ainsi que les vitesses ont été étalonnés par interférométrie laser.

Les courbes forces/déplacements obtenues nous permettent d'accéder par transformation mathématique aux courbes contraintes/déformations. L'allure de ces courbes donne de précieuses informations sur le comportement mécanique des échantillons : module d'élasticité, déformation élastique et/ou plastique, formation de microfissures, propagation des microfissures... comme l'illustre la Figure II-9.

A partir des données numériques nous calculons le module d'élasticité E du matériau, sa contrainte à la rupture σ_r et sa déformation à la rupture ε_r . Ces trois paramètres permettent de caractériser le comportement mécanique du matériau.

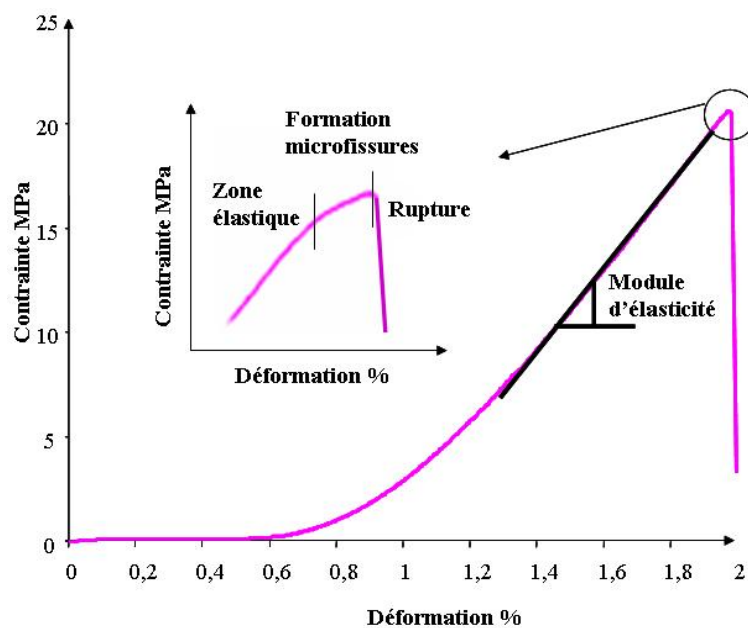


Figure II-9: Courbe type contrainte/déformation en flexion 3 points obtenue pour des mortiers de protection incendie

Ainsi, le module d'élasticité des matériaux est calculé dans la zone où il y a proportionnalité entre la contrainte et la déformation, autrement dit dans la partie linéaire de la courbe. Le module correspond alors à la pente de la droite, définissant ainsi le domaine élastique du matériau :

$$\sigma = \varepsilon.E$$

Équation II-10

Puis la contrainte à la rupture (MPa) est calculée en fonction des dimensions de l'éprouvette et de la force appliquée sur celle-ci. La relation donnant cette contrainte est l'Equation II-11 :

$$\sigma_r = \frac{3.F_r.L}{2.b.h^2}$$

Équation II-11

Avec F_r : force (N) appliquée pour qu'il y ait rupture du matériau.

L : distance (en mètres) entre les deux appuis inférieurs.

b et h sont respectivement (en mètres) la largeur et la hauteur de l'éprouvette.

La déformation ε à la rupture : c'est la déformation maximale que le matériau supporte avant la rupture. Cette grandeur s'exprime par la relation :

$$\varepsilon_r = \frac{6.h.\delta_r}{L^2}$$

Équation II-12

Avec δ_r : déplacement du banc d'essai en acier.

h et L sont respectivement la hauteur de l'éprouvette et la distance entre les deux appuis inférieurs.

IX- Spectrométrie d'impédance complexe (SIC)

La spectroscopie d'impédance complexe (SIC) est une méthode permettant d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique. Les mesures de conductivité sont en général réalisées en courant alternatif, sur une large bande de fréquence.

En théorie, lorsque l'on applique une tension alternative de la forme $U(t)=U_0 \exp(j\omega t)$, où ω est la pulsation tel que, $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence, la réponse est de la forme :

$$I(t)=I_0 \exp(j\omega t+\phi)$$

Équation II-13

où ϕ est le déphasage courant/tension.

L'impédance complexe se définit par:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\phi} = |Z| e^{j\phi} = Z' + jZ''$$

Équation II-14

La partie réelle $|Z'| = |Z| \cos(\phi)$ est la résistance et la partie imaginaire $|Z''| = |Z| \sin(\phi)$ est la réactance du dipôle. La SIE permet de tracer dans le plan complexe d'Argand, les variations de $-Z''(\omega)$ en fonction de $Z'(\omega)$ pour différentes valeurs de la pulsation ω . Cette représentation dans le plan complexe est appelée diagramme de Nyquist.

L'interprétation des courbes de spectrométrie d'impédance électrique se fait par modélisation de la réponse du matériau à l'aide d'un circuit équivalent. Elle permet ainsi d'attribuer un phénomène physique à chaque élément de ce circuit.

- Dans le cas d'un matériau conducteur parfait, l'impédance se réduit à sa partie réelle : $Z = R$ avec $Z' = R$ et $Z'' = 0$. La représentation de Nyquist est alors, dans le cas idéal, une succession de points confondus sur l'axe des réels, à la valeur R .
- Dans le cas d'un matériau inductif, en général fortement conducteur la représentation met en jeu une inductance L :

$$Z = R + jL\omega \quad \text{avec} \quad Z' = R \quad \text{et} \quad Z'' = L\omega$$

Équation II-15

- Dans le cas d'un isolant parfait, l'impédance a pour expression :

$$Z = 1/jC\omega, \quad Z' = 0 \quad \text{et} \quad Z'' = -j/C\omega$$

Équation II-16

La représentation se traduit par une demi-droite confondue avec le demi-axe des imaginaires négatifs.

- Dans le cas d'un matériau semi conducteur, le schéma équivalent peut être représenté par un circuit RC en parallèle. Avec :

$$1/Z = 1/R + jC\omega$$

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega}$$

$$Z' = \frac{R}{1 + R^2C^2\omega^2}$$

$$Z'' = \frac{RC\omega}{1 + R^2C^2\omega^2}$$

Équation II-17

En regroupant Z' et Z'' , on obtient une équation (Z'' , Z') :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \frac{R^2}{4}$$

Équation II-18

L'Equation II-18 est l'équation cartésienne d'un demi-cercle de rayon $R/2$ et de centre $(R/2, 0)$.

La figure II-10 illustre les diagrammes de Nyquist théoriques pour des matériaux semi-conducteurs, conducteurs parfait et isolants parfaits.

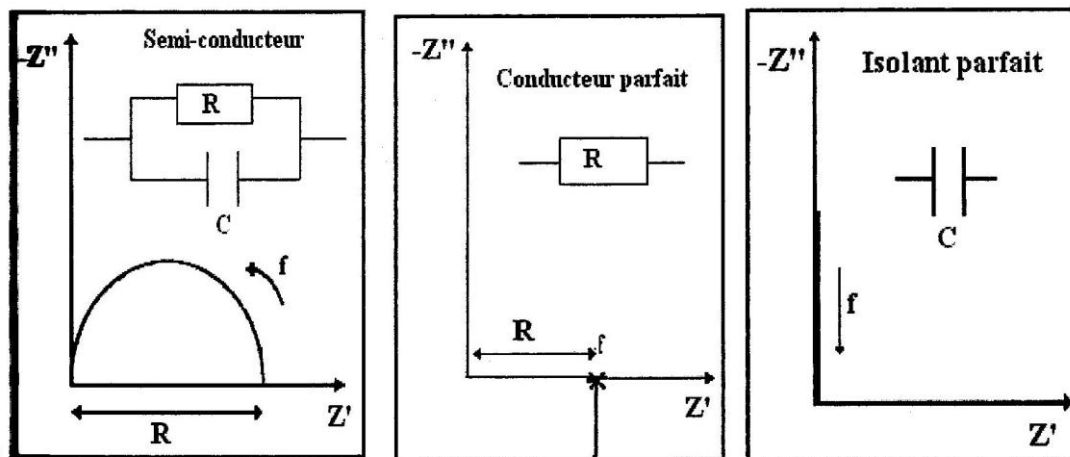


Figure II-10: Diagrammes de Nyquist pour différentes natures de matériaux.

Expérimentalement, dans le cas des matériaux réels, le cercle n'est pas toujours centré sur l'axe des réels, mais peut être décalé d'un angle, dit angle de dépression (Figure II-11) et noté δ .

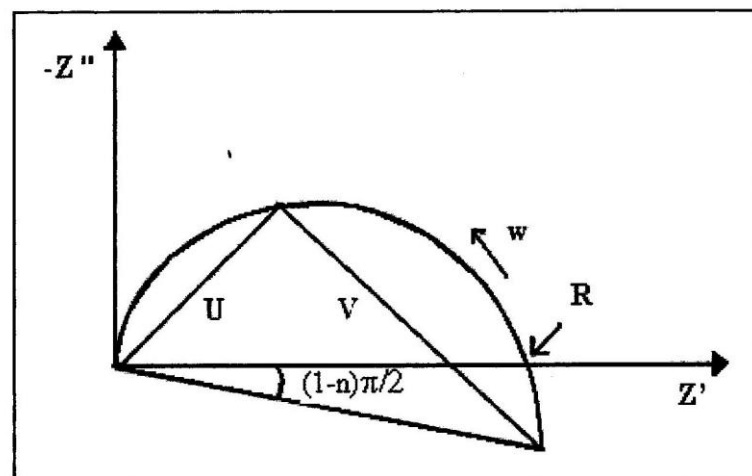


Figure II-11 : Représentation de Nyquist d'un solide réel

Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter cette rotation dans le plan complexe. De multiples approches théoriques ont ensuite été proposées afin de donner un sens aux divers modèles mathématiques utilisés pour décrire ces observations [58].

Le modèle le plus fréquemment utilisé est le modèle dit CPE ou « Constant Phase Element » ou « élément de phase constante » qui correspond à l'impédance :

$$1/Z(\text{CPE}) = (A_{\text{CPE}}) (j\omega)^n$$

Équation II-19

où n désigne un exposant lié à l'angle de rotation (ou angle de dépression) :

$$\delta = (1 - n)\pi/2$$

Équation II-20

L'angle $(1 - n) \cdot \pi/2$ est généralement lié au caractère hétérogène des matériaux.

Dans ce modèle, la constante A_{CPE} qui remplace la capacité du circuit classique, n'a la dimension d'une capacité (Farad) que pour $n=1$. L'unité de la constante A_{CPE} notée $[A_{\text{CPE}}]$ du terme CPE est une fonction de l'exposant n : $[A_{\text{CPE}}] = (\text{Hz})^{-n} \cdot (\Omega)^{-1}$.

L'impédance équivalente pour un circuit R//CPE aurait pour expression :

$$1/Z = 1/R + (A_{\text{CPE}}) (j\omega)^n$$

$$\text{d'où } Z = R / (1 + R(A_{\text{CPE}}) (j\omega)^n)$$

Équation II-21

Un autre modèle a été proposé par Jonsher [59][60] pour calculer les valeurs de R et C dans lequel l'impédance dépend de l'angle de dépression :

$$Z = \frac{R}{1 + (jRC\omega)^n}$$

Équation II-22

Dans ce dernier modèle la capacité C et la résistance R sont directement corrélées.

Enfin l'approche de Warburg a été développée dans le domaine de l'électrochimie : elle associe à un coefficient $n=1/2$ des phénomènes de diffusion aux électrodes [61], et peut être exprimée selon les auteurs [62-66] comme suit :

$$Z = R_{\text{Warb}} \cdot \tanh[(jA\omega)^n] / (jA\omega)^n$$

Équation II-23

Dans cette expression ω est la fréquence, A est lié à la constante de temps de diffusion chimique avec $A = \ell^2 / D$, où ℓ est une longueur caractéristique de la diffusion et D est le coefficient de diffusion ; le terme R_{Warb} est une résistance exprimée en Ω .

Dans notre étude, nous avons utilisé deux modèles, en fonction de la température, pour la modélisation des diagrammes de Nyquist expérimentaux. À basse température, nous avons utilisé le modèle CPE pour simuler les demi-cercles de la représentation de Nyquist.

Toutefois, à haute température, en plus du modèle CPE, nous avons utilisé le modèle de Warburg pour simuler le signal quasi-linéaire à basse fréquence, et nous avons introduit l'inductance L des fils (connectique) pour simuler la droite verticale à haute fréquence.

La modélisation des diagrammes de Nyquist permet de déterminer les composants du circuit électrique équivalent correspondant, et ainsi de calculer la valeur de la conductivité σ du matériau à l'aide de l'expression :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S}$$

Équation II-24

Avec : - e : épaisseur de la pastille

- S : surface de pastille en contact avec l'électrode.

Cette conductivité suit, dans la plupart des cas, une loi de type Arrhénius [67][68] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

Équation II-25

Avec σ_0 facteur pré-exponentiel, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, et E_a énergie d'activation (en J.mol^{-1}).

Dans le cas de conduction ionique pure l'expression deviendrait :

$$\sigma \cdot T = A_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

Équation II-26

A_0 étant aussi un facteur pré-exponentiel.

En utilisant les représentations d'Arrhénius, reportant sur un graphe $\ln(\sigma)$ ou $\ln(\sigma \cdot T)$ en fonction de $1/T$, nous pouvons déterminer les valeurs des énergies d'activation de la conductivité.

Compte tenu du caractère mixte de la conduction et des incertitudes de mesures, il est fréquent de ne retenir que l'expression II-25 pour tracer les représentations d'Arrhénius.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une cellule de mesure reliée à un analyseur d'impédance Solartron (SI 1260) piloté par un ordinateur muni des logiciels ZPLOT permettant de lancer l'acquisition de données, et ZVIEW permettant de visualiser et de tracer le diagramme de Nyquist. La cellule de mesure utilisée est schématisée sur la figure II-12, il est possible de mettre cinq échantillons en même temps dans la cellule.

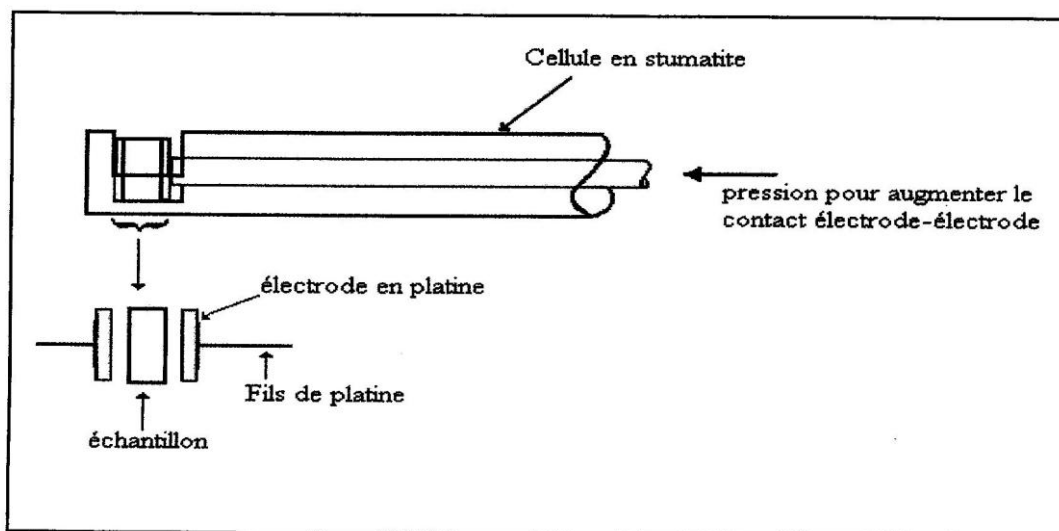


Figure II-12: Cellule de mesure de la SIC

L'échantillon, sous forme de pastille (de 12,8 mm de diamètre), est placé entre les deux électrodes de platine et maintenu par une légère pression mécanique assurant un contact stable et reproductible. La cellule de mesure, en stumatite, est placée

dans le four, type carbolite CTF 12/65/550, relié au spectromètre d'impédance électrique. La température varie de l'ambiante à 1000°C. Une tension alternative de fréquence ω variable est appliquée entre les électrodes. Les mesures sont réalisées dans le domaine de fréquence variant de 10^{-1} à 10^7 Hz, sous une tension de 0,1V.

D'autre part, l'électrode choisie doit être compatible avec la nature de l'échantillon afin d'éviter toute réaction parasite lors de la mesure.

X- Pycnomètre à hélium

Le pycnomètre à hélium permet de déterminer la masse volumique d'un matériau massif, divisé ou poreux à partir de la mesure très précise du volume d'un échantillon de masse connue. Il remplace avantageusement les pycnomètres à liquides en évitant tout gonflement du matériau étudié dans ces liquides et il permet donc une détermination plus précise de la masse volumique.

L'appareil utilisé est un un Pycnomètre à Hélium (Micromeritics, Accupys 1330) (Photo II-8).



Photo II-8 : Photo du Pycnomètre à Hélium Micromeritics, Accupys 1330

L'échantillon à analyser est introduit dans la cellule du pycnomètre à gaz. Le gaz est confiné à la pression P_1 dans une cellule de volume connu (V_c). Il est ensuite libéré

dans un volume de détente (V_2). On obtient une pression P_2 . Le volume (V_e) de la masse connue d'échantillon (M) est déterminé selon la loi de Mariotte :

$$(P_1 - P_a) V_1 = (P_2 - P_a) V_2$$

Equation II-25

Sachant que $V_1 = V_c - V_e$, on en déduit :

$$V_e = V_c - \frac{(P_2 - P_a)V_2}{(P_1 - P_a)}$$

Equation II-26

La masse volumique se déduit ensuite par la relation :

$$\rho = M/V_e$$

Equation II-27

La précision de mesure est de 0,001 g/mL.

Chapitre III

Matériaux et élaboration

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la matrice plâtre du matériau, et le choix des charges, permettant d'obtenir un matériau qui reste intègre lors d'un incendie tout en présentant des qualités de barrière thermique. Dans notre cas, on distingue deux types de charges :

- les renforts mécaniques dont le rôle est d'améliorer les propriétés mécaniques notamment le module d'Young E du matériau,
- les renforts thermiques qui, eux, vont permettre d'obtenir un produit de faible conductivité présentant de bonnes qualités d'isolant thermique.

Dans le chapitre I, les charges couramment utilisées dans le domaine de la protection incendie ont été présentées. Les renforts mécaniques se présentent habituellement sous forme de fibres (fibres de verre, de basalte, de quartz ou encore wollastonite) tandis que les renforts thermiques sont plutôt de type granulaire (vermiculite, perlite, mica, céramiques creuses). Plusieurs critères sont considérés pour le choix des charges notamment leurs caractéristiques mécaniques et thermiques (module d'Young, température de fusion), leur densité mais aussi leur coût et leur disponibilité sur le marché.

Comme présenté dans le chapitre I notre choix s'est porté sur le ciment en tant que substitut de renfort mécanique et la perlite et vermiculite ont été choisis comme renforts thermiques.

Lorsque les charges sont introduites dans la matrice, on obtient un matériau constitué de plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. On parle alors de matériau composite. Selon le type et la quantité de charges introduites, les conditions de mise en œuvre doivent être adaptées, notamment la quantité d'eau utilisée. L'enjeu majeur est donc de réussir à déterminer les quantités de charges qui vont permettre d'obtenir de bonnes propriétés thermiques sans pour autant pénaliser les propriétés mécaniques.

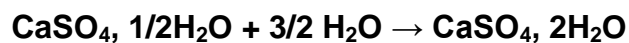
Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux caractéristiques physico-chimiques des différents constituants sélectionnés.

I- Caractérisation du plâtre industriel

I-1 Morphologie du plâtre

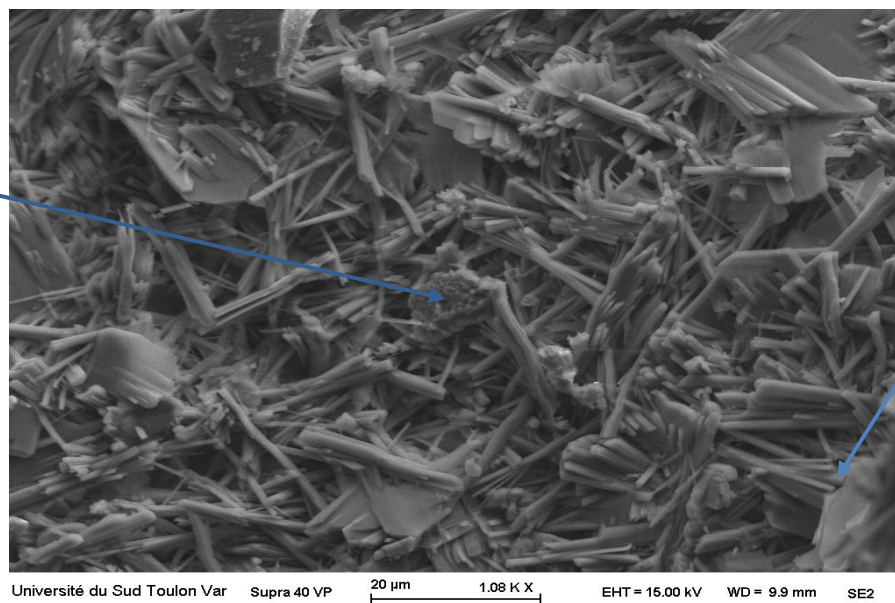
Le sulfate de calcium semihydraté est un matériau issu de la déshydratation du gypse et qui fait prise avec l'eau. Le gypse est un sulfate de calcium dihydraté de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que l'on trouve à l'état naturel sous forme d'albâtre ou de cristaux de sélénite. La pierre est généralement extraite de mines ou de carrières souterraines puis déshydratée par cuisson aux alentours de $110\text{ }^\circ\text{C}$ – $150\text{ }^\circ\text{C}$ et broyée pour donner la poudre blanche du sulfate de calcium semihydraté : on obtient alors le semi-hydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Il existe deux variétés de semi-hydrate, le semi-hydrate α et le semi-hydrate β obtenus par des procédés industriels différents (chapitre I, paragraphe IV-2-1-2).

Un chauffage à plus haute température, $290\text{ }^\circ\text{C}$, donne de l'anhydrite CaSO_4 III II ou I, sulfate complètement déshydraté, appelé "surcuit". L'hydratation du semi-hydrate est fortement exothermique et permet d'obtenir le di-hydrate selon la réaction suivante :



Des observations du plâtre industriel sont réalisées au Microscope Electronique à Balayage (Philips XL 30) (Photo III-1).

Aspect floconneux
du semihydrate β



Cristal de
gypse

Photo III-1 : Photo MEB du sulfate de calcium semihydraté industriel utilisé

Sur la Photo III-1, on reconnaît l'aspect floconneux caractéristique des cristaux de semihydrate β (voir chapitre I paragraphe IV-2-1-2) et on remarque la présence de plus gros cristaux de forme allongée. Il s'agit de cristaux de gypse résiduels suite à une mauvaise cuisson après extraction en carrière. Le plâtre industriel utilisé semble principalement composé de semihydrate β ($\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$) et contient aussi quelques cristaux de dihydrate.

I-2 Comportement mécanique

Par définition [73], les composites à matrice fragile se caractérisent par un allongement à la rupture de la matrice. Les propriétés mécaniques obtenues par flexion trois points sont présentées dans le Tableau III-1.

	Densité apparente (g.cm^{-3})	Module d'élasticité (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Plâtre	1,21	380	0,68

Tableau III-1 : Caractéristiques physiques de la matrice

La courbe force – allongement obtenue par flexion trois points pour la matrice seule est présentée sur la Figure III-1. Les essais sont effectués sur des éprouvettes de $16 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ comme précisé dans la norme [57].

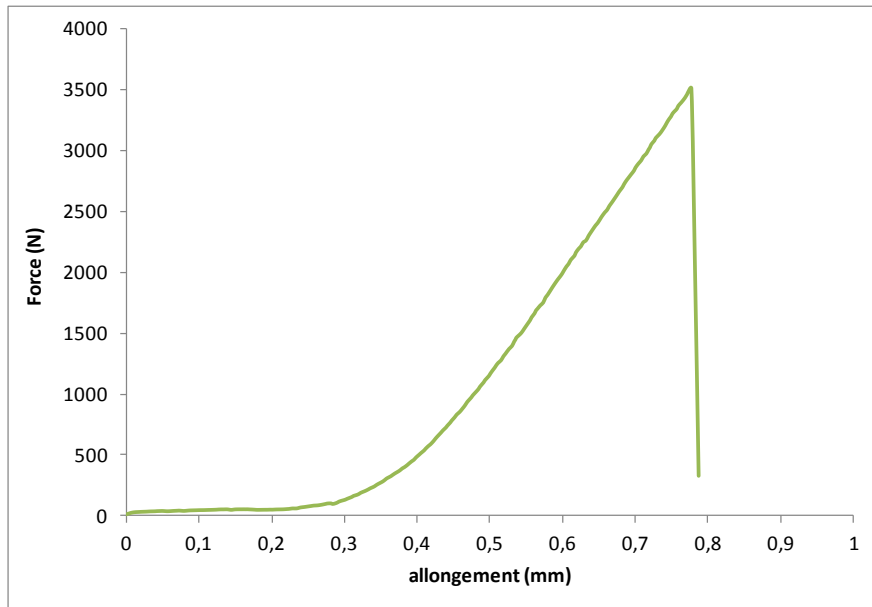


Figure III-1 : Courbe force-allongement obtenue en flexion 3 points pour la matrice seule

La courbe (Figure III-1) montre une rupture du matériau à la fin du domaine élastique ce qui traduit bien le caractère fragile de la matrice seule.

I-3 Structure du plâtre

I-3-1 Diffraction des rayons X

Le matériel utilisé est un diffractomètre, D 5000 de SIEMENS (anticathode cuivre, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Le logiciel de traitement utilisé est X'Pert HighScore de Philips. Le diagramme obtenu pour le plâtre industriel est donné Figure III-2.

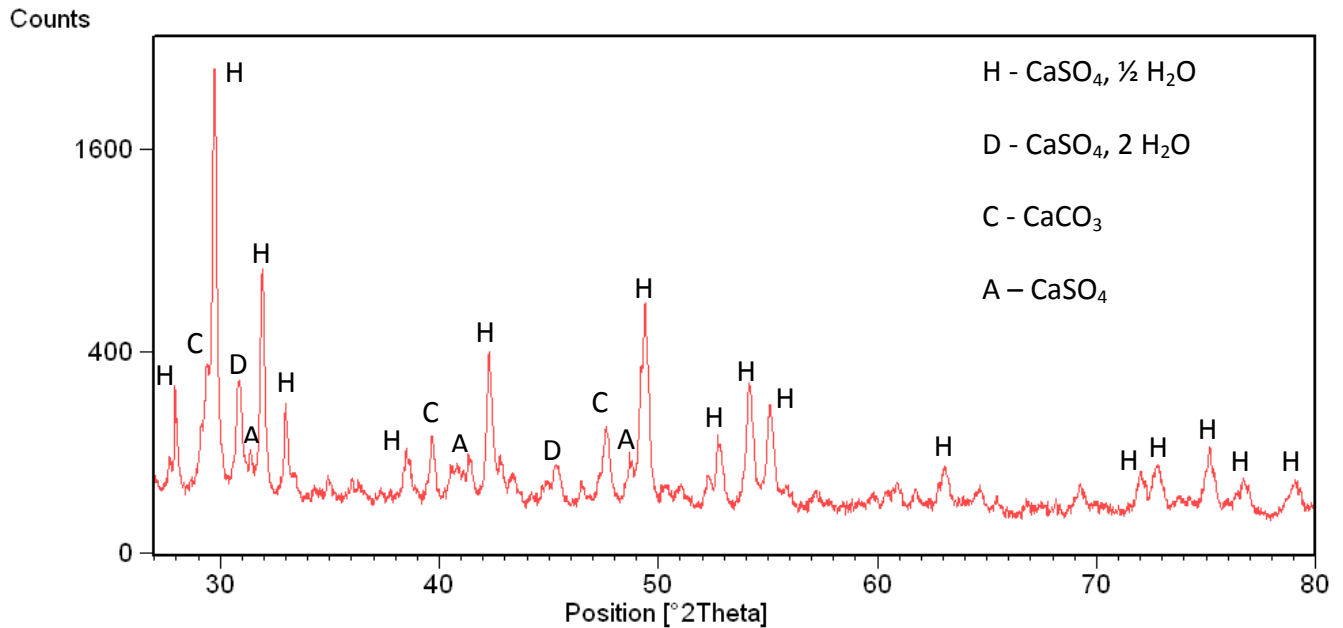


Figure III-2 : Diagramme obtenu par diffraction de rayons X pour le plâtre industriel.

Le diagramme obtenu, similaire à celui de Magallanes-Riviera [72], confirme la présence de semihydrate, de dihydrate et de carbonate de calcium dans le plâtre industriel. De plus, l'analyse par diffraction X nous a permis d'identifier la présence de sulfate de calcium anhydre de structure hexagonale contrairement à la littérature où deux structures coexistent : la structure hexagonale et la structure orthorombique. Ici il s'agit donc de l'anhydrite III. Ce résultat sera comparé aux résultats obtenus par ATD-ATG.

Une analyse MET est réalisée afin de vérifier la présence des structures hexagonale identifiée par DRX et orthorombique.

I-3-2 MET

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nm. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible

d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique.

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon.

Le but de cette étude est de vérifier la présence du CaSO_4 sous la forme hexagonale et orthorhombique.

I-3-2-1 Description de la structure cristallographique

Nous allons commencer par quelques petits rappels.

La description de la structure cristallographique par les symétries constitue le domaine de la théorie des groupes.

La classe de symétrie (ou groupe ponctuel), en cristallographie, elle est définie à l'échelle macroscopique où les éléments conventionnels de symétrie visibles sont :

- ✕ Inversion (-1) (Figure III-3 a))
- ✕ Miroir ($m = -2$) (Figure III-3 b))
- ✕ Axes de rotation directs (2, 3, 4, 6) (Figure III-3 c))
- ✕ Axes de rotation inverses (-3 , -4 , -6) (Figure III-3 d))

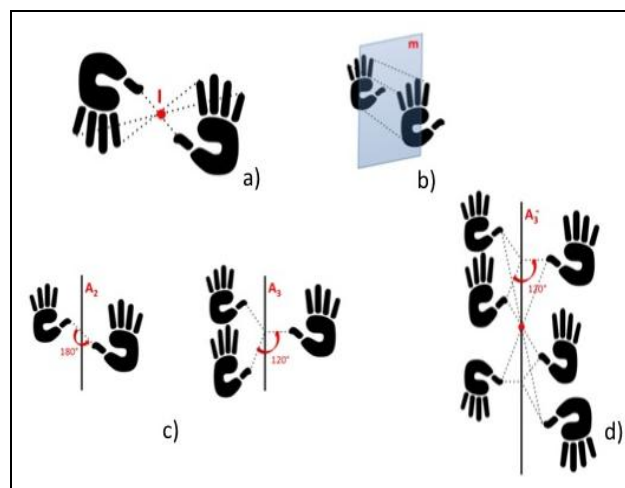


Figure III-3 : Éléments de symétrie des groupes ponctuels

Les translations sont invisibles à l'échelle macroscopique.

On compte 32 combinaisons possibles de ces éléments de symétrie soient 32 classes (ou groupes ponctuels)

Les groupes d'espace décrivent complètement la symétrie de position d'un motif atomique dans les 3 dimensions de l'espace. La symétrie est définie à l'échelle microscopique et comprend les mêmes éléments qu'à l'échelle macroscopique plus les translations (miroirs à glissement et axes hélicoïdaux) (Figure III-4).

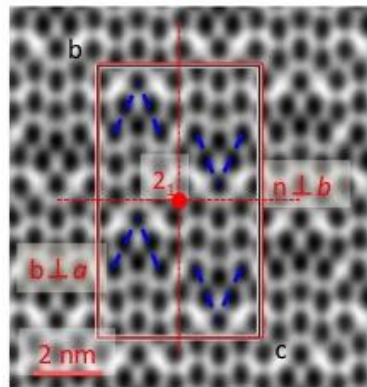


Figure III-4 : schéma représentatif des symétries

✱ axes hélicoïdaux

Les axes hélicoïdaux n_q combinent une rotation d'ordre n et une translation $\tau = (q/n).t$ parallèle à l'axe de rotation.

Prenons l'exemple d'un axe 3_1 parallèle à $[001]$ (Figure III-5) : A tout atome de position générale (x, y, z) va correspondre un atome en position $(x', y', z + 1/3)$.

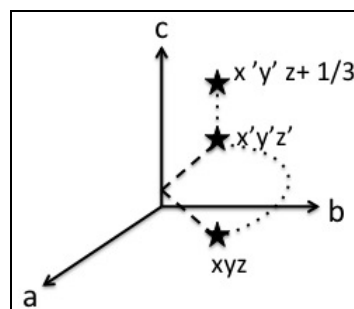


Figure III-5 : Schéma représentatif d'un axe hélicoïdal 3_1

En cherchant toutes les combinaisons possibles de ces opérations de symétrie pour chaque système cristallin, on trouve qu'il existe 230 groupes d'espace. La table

indique la notation internationale (Hermann-Mauguin) et la notation de Schoenflies. Les systèmes cristallins sont séparés par des doubles traits, les classes par des traits simples.

On note le mode de réseau, puis les éléments de symétrie suivant les mêmes conventions que les classes de symétries, en utilisant les définitions des directions de symétrie conventionnellement tabulées et les notations des opérations de symétries précédemment définies.

Elles sont orientées selon les directions principales identiques à celle du groupe ponctuel correspondant.

Les 230 groupes d'espace sont classés dans les « International Tables for Crystallography » [107]

I-3-2-2 Résultats expérimentaux

Nous avons constaté par DRX qu'il y avait deux structures différentes du CaSO_4 présentes, la structure hexagonale et la structure orthorhombique. Le but du MET est de vérifier la présence de ces deux structures.

I-3-2-2-1 Structure hexagonale

D'après la littérature [107], le groupe d'espace de la phase cristalline CaSO_4 hexagonale est $P6_222$, avec les paramètres suivants :

$a = b = 0,696865 \text{ nm}$; $c = 0,63044 \text{ nm}$; $\beta = 120^\circ$.

Le groupe ponctuel 622 correspondant, présente les symétries macroscopiques suivantes :

- 6 miroirs pour l'axe de zone primaire (de plus haute symétrie) $[001]$.
- 2 miroirs orthogonaux pour l'axe secondaire $[110]$.
- 2 miroirs orthogonaux pour l'axe ternaire $[210]$.

Les figures III-6 a), b) et c) montrent les clichés de diffraction électronique relatifs à CaSO_4 hexagonal [107], simulés pour ces axes de zone.

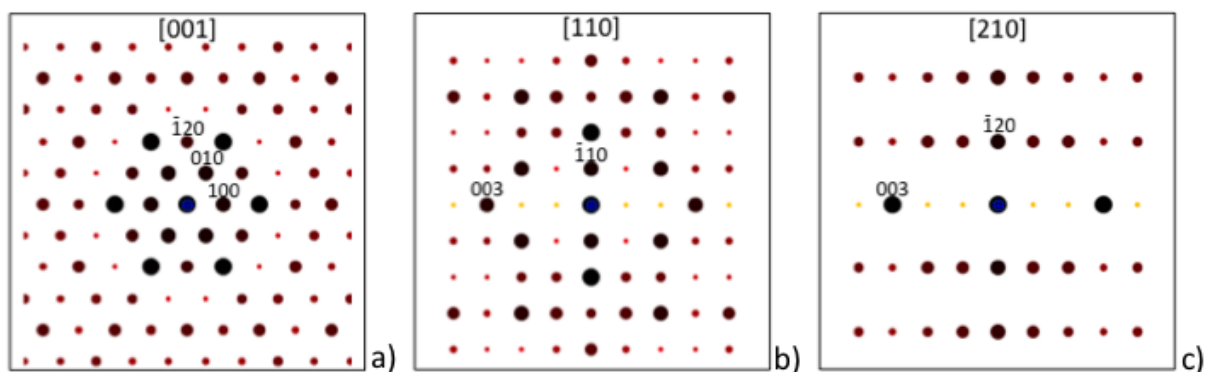


Figure III-6 : Clichés de diffraction électronique relatifs à CaSO_4 hexagonal calculés pour les orientations de plus haute symétrie [001]a), [110]b) et [210]c).

L'axe hélicoïdal 6_2 est parallèle à la direction [001] dans le cas d'un système cristallin hexagonal conventionnel. Un motif atomique se répète par la combinaison des deux opérations de symétrie microscopique suivantes, le long de l'axe c : rotation de 60° ($2\pi/6$) et translation de $1/3$ ($2/6$) de maille.

En diffraction électronique, les directions requises pour identifier la présence de l'axe hélicoïdal sont celles qui sont perpendiculaires à [001], par conséquent [uv0]. Les clichés orientés selon ces directions montrent des successions périodiques de deux extinctions suivies d'une réflexion le long de la rangée des ondes (00l) passant par l'origine. Ces extinctions, représentées en jaune sur les clichés simulés (fig. III-6b-c), peuvent apparaître par un phénomène dynamique de diffraction multiple.

La condition de réflexion générale du groupe d'espace $P6_222$ est donc : 00l avec $l = 3n$.

Le cliché expérimental (Figure III-7a) obtenu selon l'orientation [310] est en accord avec la simulation (Figure III-7b) effectuée pour la phase cristalline CaSO_4 hexagonale [107]. Les distances réticulaires mesurées, $q_{00-3} = 2,1 \text{ \AA}$ et $q_{-130} = 2,3 \text{ \AA}$ sont en accord avec les données de la littérature [107].

La symétrie «idéale» obtenue dans le cas du cliché simulé (Figure III-7b), tenant compte des positions et intensités des ondes diffractées, ne peut être obtenue qu'à la condition où l'échantillon cristallin est en orientation parfaite de Bragg.

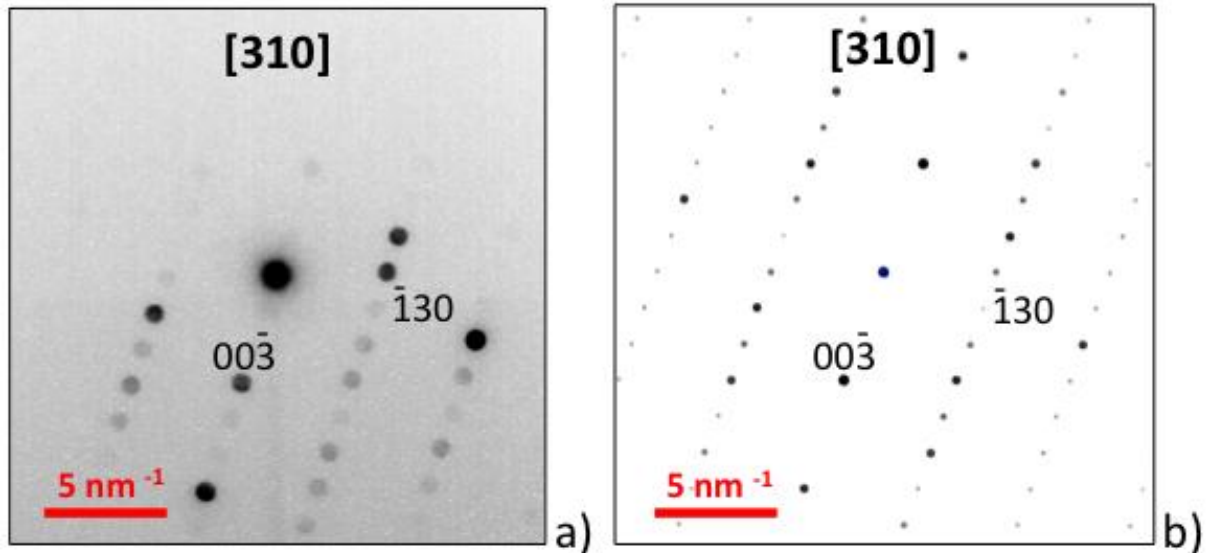


Figure III-7 : Cliché expérimental a) et simulé b) obtenu selon la direction [310] en accord avec la condition de réflexion générale $00l$ ($l = 3n$) du groupe d'espace $P6_22$.

Ce résultat expérimental indique la présence de la phase cristalline CaSO_4 hexagonale dans le plâtre industriel.

1-3-2-6-2 Structure orthorhombique

Le groupe d'espace de la phase cristalline CaSO_4 orthorhombique est Cmcm , avec les paramètres de maille suivants :

$a = 0,700121 \text{ nm}$; $b = 0,699323 \text{ nm}$; $c = 0,62416 \text{ nm}$ [103].

En diffraction électronique, les orientations primaires [100], secondaires [010] et ternaires [001] du groupe ponctuel mmm correspondant, doivent présenter 2 miroirs orthogonaux.

La figure III-8 montre les clichés de diffraction électronique simulés pour les directions principales [100], [010], [001] a-c), puis conjuguées [u0w] d-f) et [uv0] g-i).

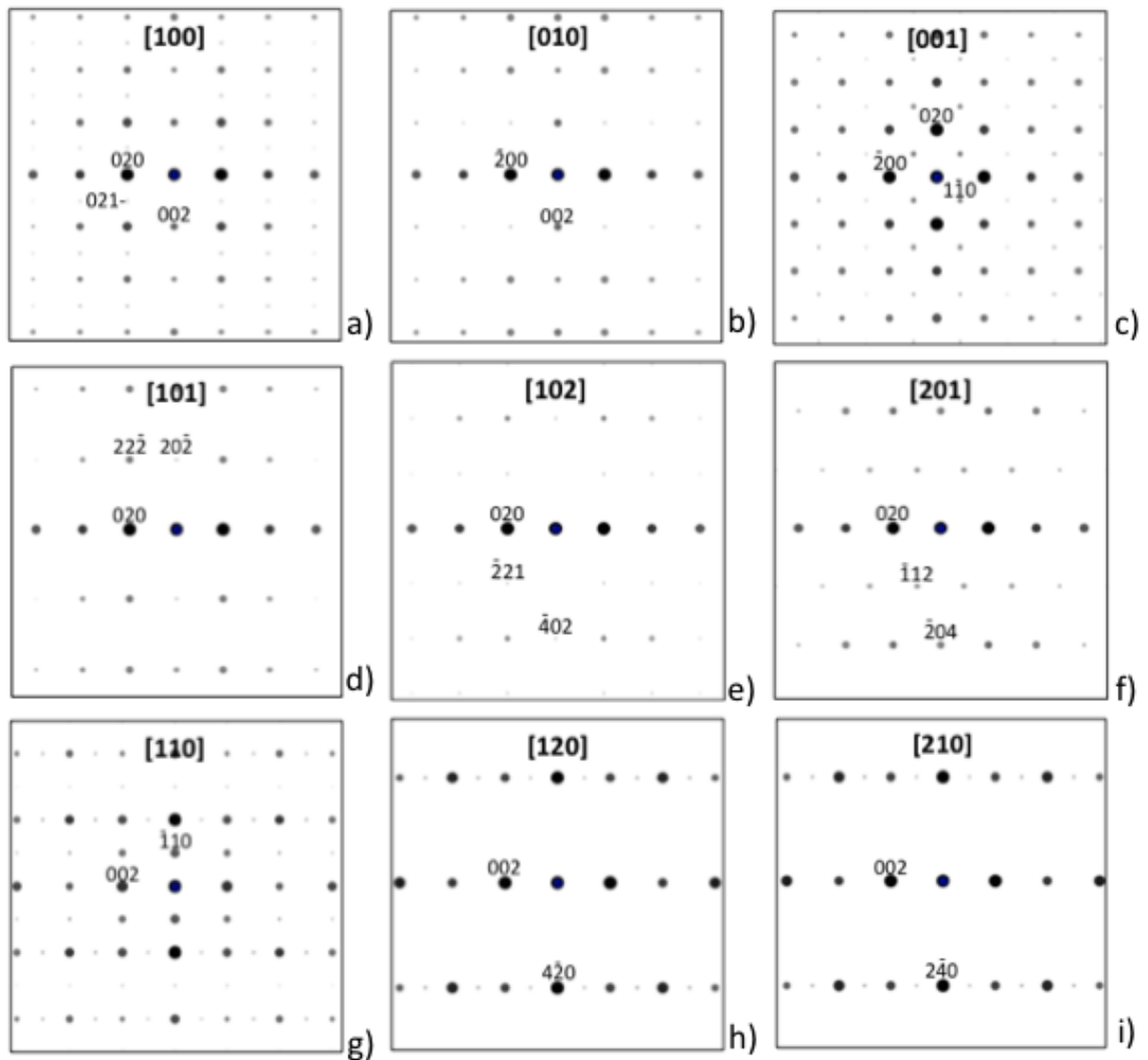


Figure III-8 : Clichés calculés pour les orientations principales [100], [010], [001] a-c), puis conjuguées [u0w] d-f) et [uv0] g-i) de la phase cristalline CaSO_4 orthorhombique [103].

Les conditions de réflexion du groupe d'espace Cmcm sont les suivantes :

$$hkl : h + k = 2n$$

$$0kl : k = 2n$$

$$h0l : h, l = 2n$$

$$hk0 : h + k = 2n$$

$$h00 : h = 2n$$

$0k0 : k = 2n$

$00l : l = 2n$

Les clichés expérimentaux (Figures III-9 a-d) sont en accord avec les simulations (Figures III-9 e-h) obtenues pour un groupe d'espace non-conventionnel de Cmc \bar{m} (Amam : cba).

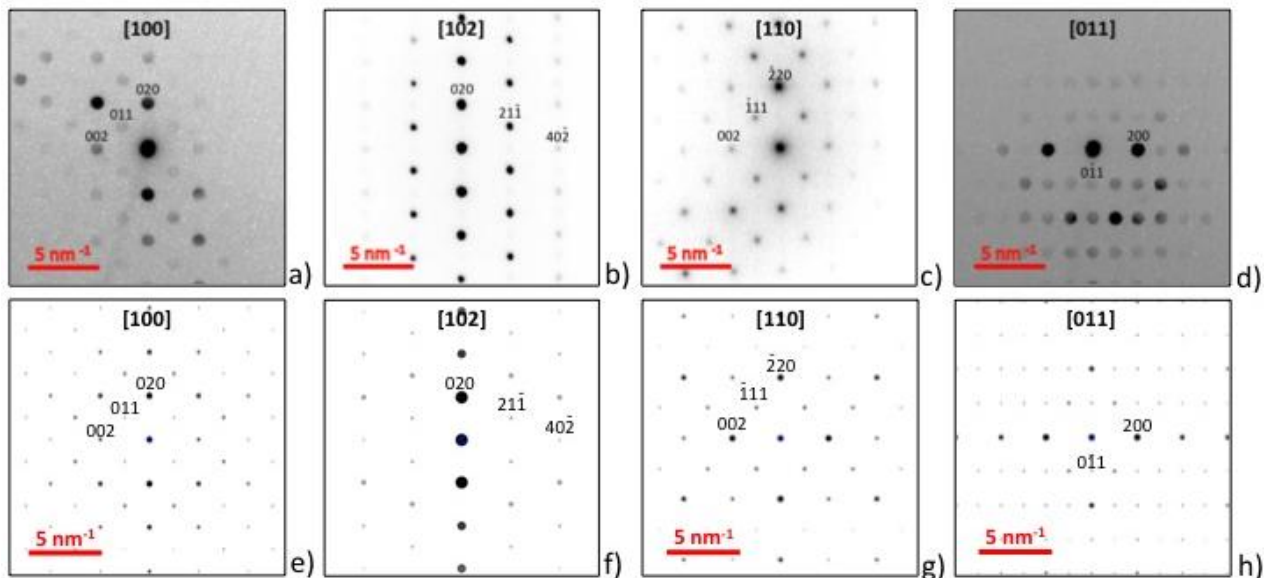


Figure III-9 : Clichés expérimentaux a-d) et simulations e-h) faites à partir de la phase cristalline CaSO₄ [103] de groupe d'espace Amam.

Il y a donc bien présence de la phase cristalline CaSO₄ orthorhombique dans le plâtre industriel.

L'étude par MET, nous a permis d'identifier les deux structures de CaSO₄, hexagonale P6₂22 et orthorhombique Cmc \bar{m} .

A présent nous allons nous intéresser au comportement thermique du plâtre.

I-4 Comportement thermique

I-4-1 Décomposition en fonction de la température

Afin de déterminer le comportement thermique du plâtre et de déterminer sa composition nous allons suivre la pyrolyse du plâtre industriel par ATD-ATG.

L'appareil utilisé, décrit succinctement au chapitre II § I, est un TGA - TDA 92 - 1750 de la marque Setaram. Les mesures sont réalisées de la température ambiante à 1200 °C, sous air, avec une vitesse de chauffage de 5 °C.min⁻¹. Cinq mesures sont effectuées sur des échantillons de plâtre afin de vérifier d'une part la reproductibilité et d'autre part l'échantillonnage. Les courbes ATD – ATG obtenues pour une de ces mesures sont présentées sur la Figure III-10.

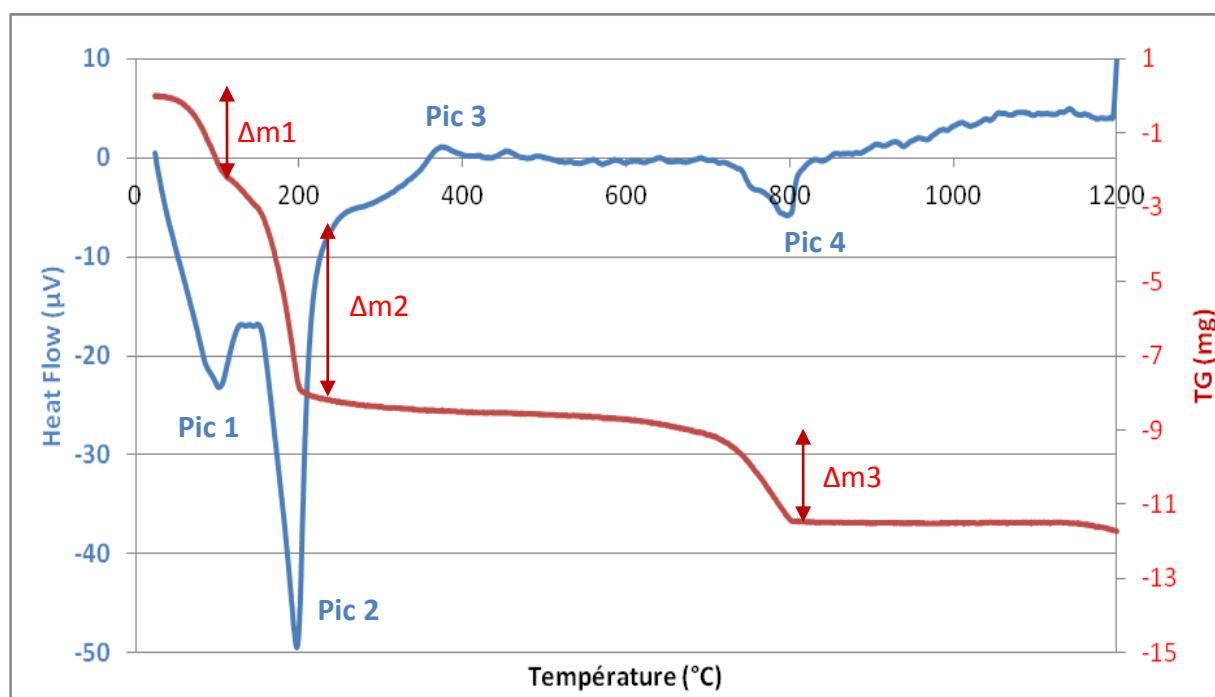


Figure III-10 : Courbe ATD-ATG du plâtre industriel

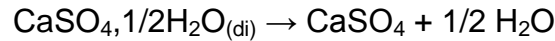
Les courbes représentent le flux de chaleur (heat flow) et la perte de masse (TG) en fonction de la température.

La figure III-10 met en évidence les différentes étapes de la décomposition au cours du traitement thermique du sulfate de calcium semihydraté.

On observe un premier pic endothermique sur la courbe bleue (pic1) à 150°C qui est associé à une perte de masse (Δm_1 sur la courbe rouge). Ce phénomène correspond au départ de 3/2 moles d'eau du dihydrate résiduel dans le sulfate de calcium semihydraté.

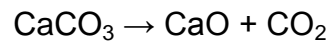


A 180 °C, on observe un second pic endothermique sur la courbe bleue (pic 2) associé à une perte de masse (Δm_2 sur la courbe rouge), ce phénomène correspond au départ de 1/2 mole d'eau.



A 380 °C, on observe un pic exothermique (pic 3 sur la courbe bleue) qui n'est pas associé à une perte de masse. Ce pic correspond au changement structural qui d'après la littérature correspond à la transformation de l'anhydrite III de structure hexagonale en anhydrite II de structure orthorhombique. De plus ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par DRX (Figure III-2).

A 780 °C, on observe un pic endothermique (pic 4 sur la courbe bleue) associé à une perte de masse (Δm_3 sur la courbe rouge) cette dernière montre la décomposition du carbonate de calcium CaCO_3 .



A partir des pertes de masses Δm_1 et Δm_2 et Δm_3 et de la masse d'échantillon analysé m_{ech} on détermine les teneurs massiques en dihydrate (D) (Équation III-1), semihydrate (H) (Équation III-2), carbonate de calcium (C) (Équation III-3) et impuretés non identifiées (I) (Équation III-4) du sulfate de calcium semihydraté à partir des équations suivantes :

$$D = 637 * \frac{\Delta m_1}{m_{\text{ech}}}$$

Équation III-2

$$H = (\Delta m_2 - 0,33 * \Delta m_1) * \frac{1611}{m_{\text{ech}}}$$

Équation III-3

$$C = 227 * \frac{\Delta m_4}{m_{\text{ech}}}$$

Équation III-4

$$I = 100 - (D + H + I)$$

Équation III-5

Le tableau III-2 suivant regroupe les résultats obtenus pour la composition chimique du sulfate de calcium semihydraté à partir des équations précédentes.

	M_{ech}	Δm₁	Δm₂	Δm₃	D	H	C	I
		± 2%	± 2%	± 2%	(%m	(%m	(%m	(%m
	(g)	(g)	(g)	(g)	± 2%)	± 2%)	± 2%)	± 2%)
Essai1	55,31E-3	0,45E-3	3,24E-3	1,26E-3	5	90	5	0
Essai2	64,51E-3	0,38E-3	3,74E-3	1,50E-3	4	90	5	1

Tableau III-2 : Composition chimique du sulfate de calcium semihydraté déterminée par ATD-ATG

La pureté du plâtre est définie comme la somme de sa teneur massique en semihydrate β (H) et en dihydrate (D). Elle est estimée à 90 % d'après nos analyses tandis que le fournisseur annonce 87 %. Compte tenu de l'incertitude des mesures, ce résultat est cohérent avec les données du fournisseur.

Des analyses sont réalisées par diffraction de rayons X chauffants afin de vérifier la présence des espèces identifiées au cours des mesures par ATD-ATG.

I-4-2 Diffraction des rayons X chauffants

Le matériel utilisé pour la DRX en température est un diffractomètre, D 5000 de SIEMENS (anticathode cuivre, $\lambda = 0,154$ nm). Le logiciel de traitement utilisé est X'Pert HighScore de Philips. Les mesures sont effectuées dans un premier entre 30 et 100 °C (Figure III-11) afin d'observer le départ des molécules d'eau lors du chauffage. Dans un second temps les mesures sont effectuées entre 350 et 410 °C (Figure III-12) afin de vérifier le changement structural du CaSO₄ anhydre observé par ATD-ATG. Les diagrammes obtenus pour le plâtre industriel sont présentés sur les figures III-11 et 12 suivantes :

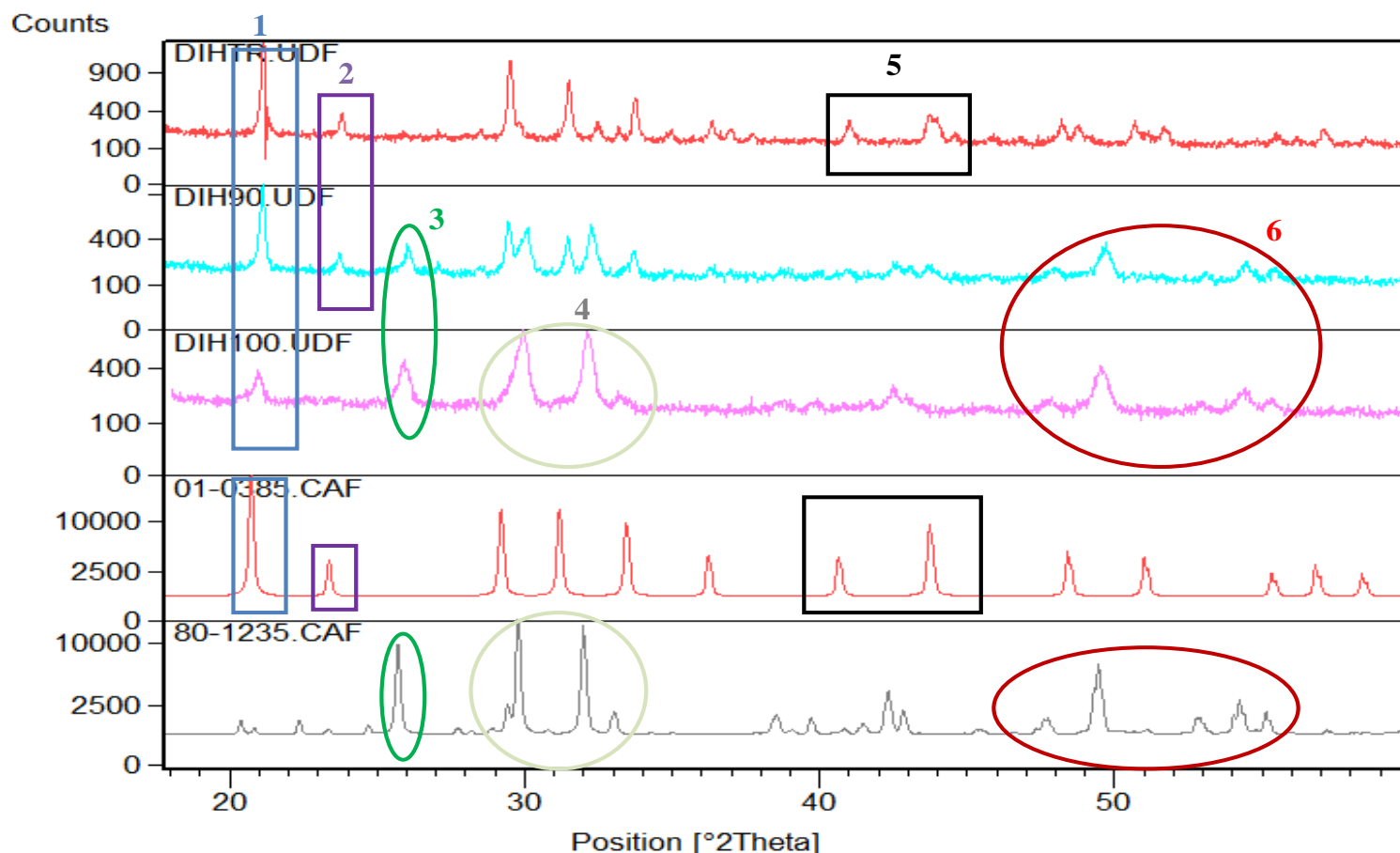


Figure III-11 : Diagramme obtenu par diffraction de rayons X à 30, 90 et 100 °C, pour du sulfate de calcium dihydraté

Le diagramme noté 01-0385 (Figure III-11) correspond au diagramme de référence du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le diagramme noté 80-1235 (Figure III-11) correspond au diagramme de référence du $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Les trois premiers diagrammes sont les diagrammes du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivement à 30, 90 et 100 °C.

A 30 °C on observe la présence des pics notés 1, 2 et 5. Ces pics correspondent aux pics du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A 100 °C on constate l'apparition des pics notés 4 et 6, qui correspondent aux pics du diagramme de référence du $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, donc à 100 °C il y a eu départ d'eau soit $\frac{3}{2}$ moles de H_2O , ce qui confirme les résultats obtenus par ATD-ATG.

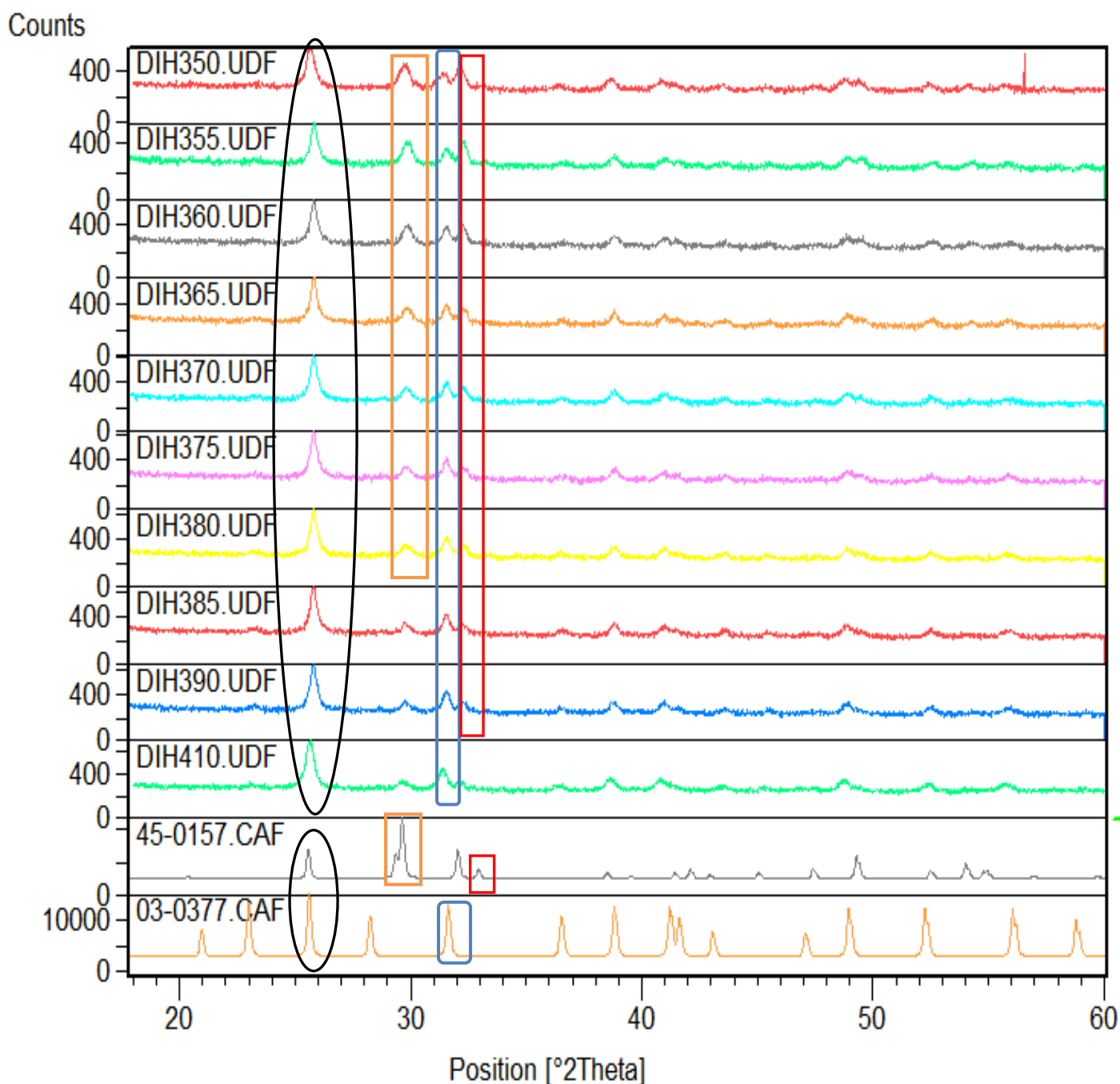


Figure III-12 : Diagramme obtenu par diffraction de rayons X à différentes températures, pour du sulfate de calcium dihydraté

Sur la Figure III-12, le diagramme noté 45-0157 correspond au diagramme de référence du CaSO₄ anhydre de structure hexagonale et le diagramme noté 03-0377 correspond au diagramme de référence du CaSO₄ anhydre de structure

orthorhombique. Les dix autres diagrammes sont ceux du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390 et 410 °C.

Le pic 1 correspond à la présence de sulfate de calcium anhydre, ce pic est présent pour les deux structures (hexagonale et orthorhombique).

Le pic 2 présent de 350 °C à 380 °C, correspond au CaSO_4 de structure hexagonale, ce pic disparaît à 385 °C, cette température semble être la température à laquelle a lieu la transformation structurale de l'anhydrite III en anhydrite II.

Ce résultat est confirmé par l'ATD-ATG, sur la figure III-10, on observe un pic exothermique (pic 3, courbe rouge) à 385 °C qui n'est associé à aucune perte de masse (courbe verte). Ce pic correspond à la transformation de l'anhydrite III de structure hexagonale en anhydrite II de structure orthorhombique.

La diffraction de rayons X chauffant permet de confirmer le changement structural du CaSO_4 de l'anhydrite III en anhydrite II observé par ATD-ATG à 385 °C (Figure III-10).

I-4-3 Détermination du coefficient de dilatation

Le dilatomètre permet de mesurer de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère.

Nous avons étudié le comportement de la matrice lors d'élévations de température. Ainsi nous pourrions connaître comment se comporte le matériau et quel est son coefficient de dilatation lorsqu'il est soumis à des hautes températures. Lors de nos travaux nous avons utilisé un dilatomètre Setaram décrit au chapitre II §II, tous les échantillons étudiés par dilatométrie suivront la même procédure c'est-à-dire un chauffage de 25 °C à 1200 °C à une vitesse de 10 K/min puis un palier à 1200 °C pendant 1 heure.

La figure III-13 représente l'évolution dimensionnelle en fonction de la température du plâtre. En mettant en parallèle les courbes de dilatométrie (Figure III-13) et les courbes d'ATD-ATG (Figure III-14), on peut relier les différents accidents thermiques.

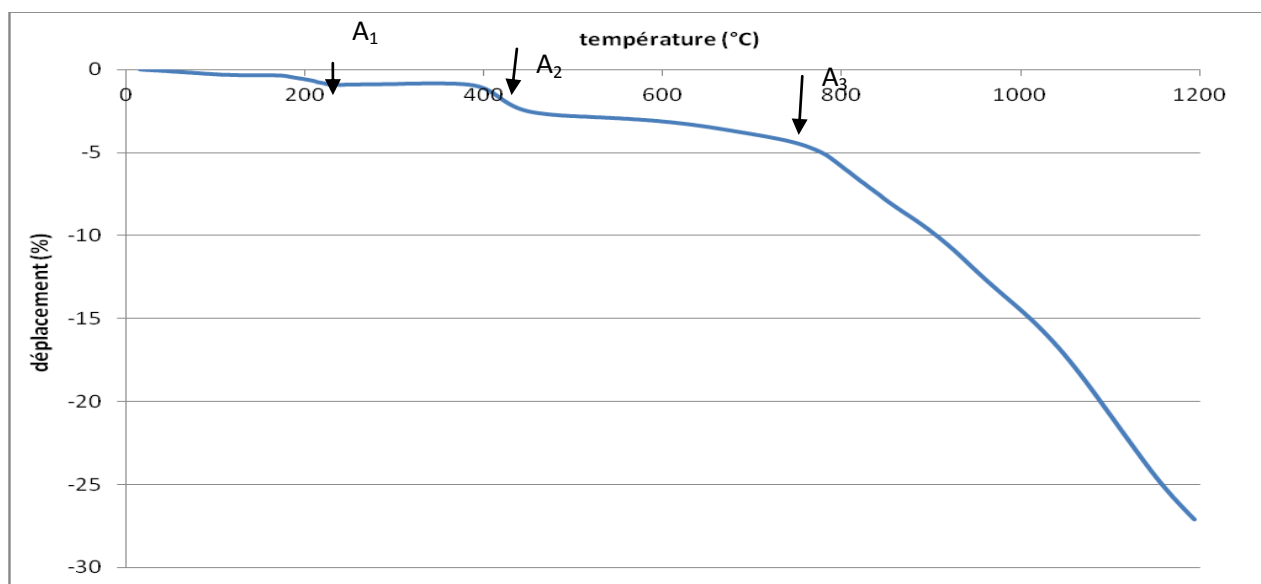


Figure III-13: Retrait de la matrice en fonction de la température

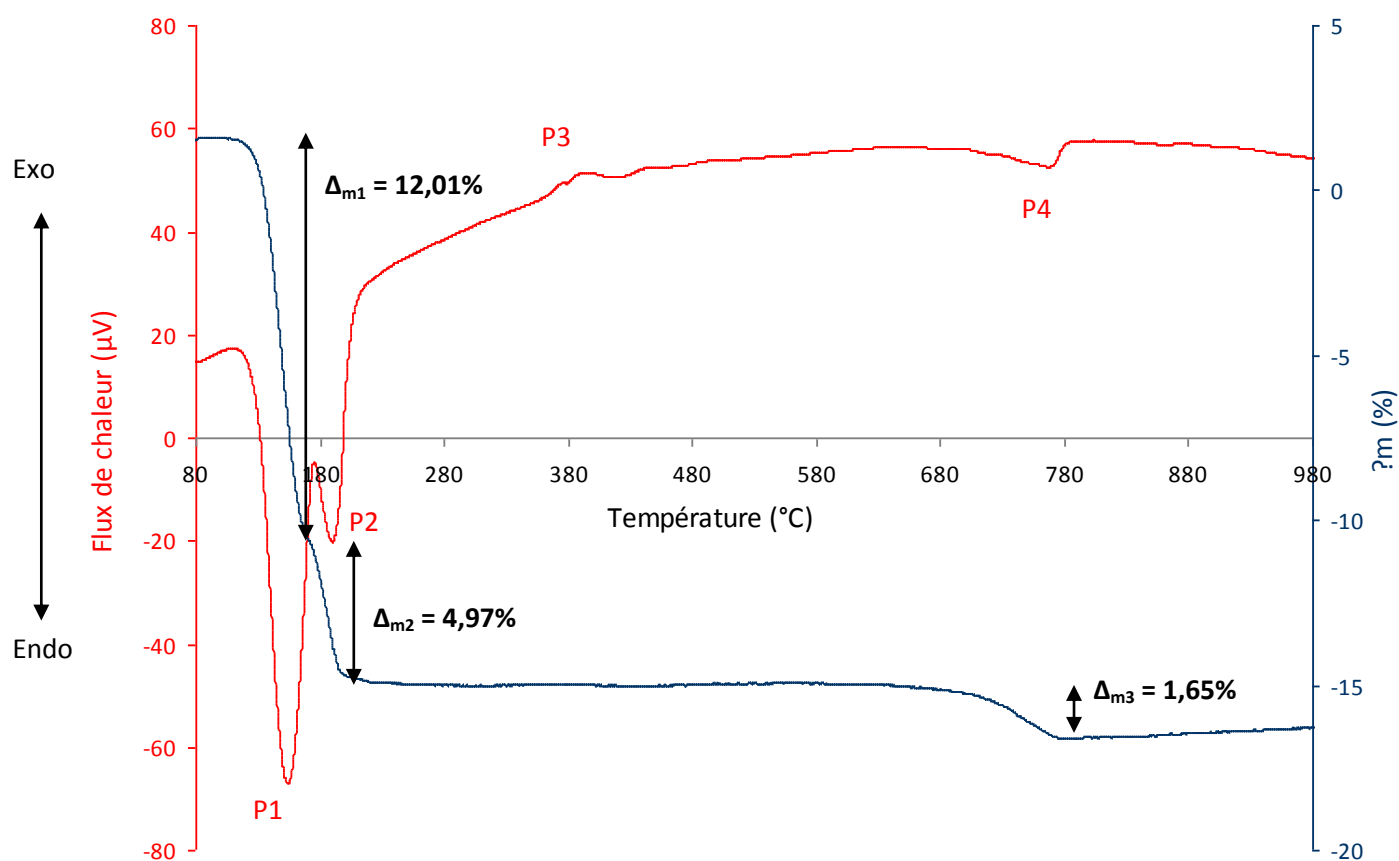


Figure III-14: Courbe ATD-ATG du sulfate de calcium hydraté.

L'accident thermique A1 de la figure III-13 à 195 °C, met en évidence une variation dimensionnelle, ΔL , de - 0,57 %, lorsqu'on agrandit cet accident (Figure III-15), on constate qu'en réalité il se fait en 2 étapes très proches, a et b (Figure III-15). Ces accidents correspondent aux pics P1 et P2 (Figure III-14) sur la courbe d'ATD-ATG. Ils représentent respectivement la perte de 3/2 moles de H₂O, avec une perte de masse, Δ_{m1} , de 12,01 % et 1/2 mole de H₂O qui correspond à une perte de masse, Δ_{m2} , de 4,97%.

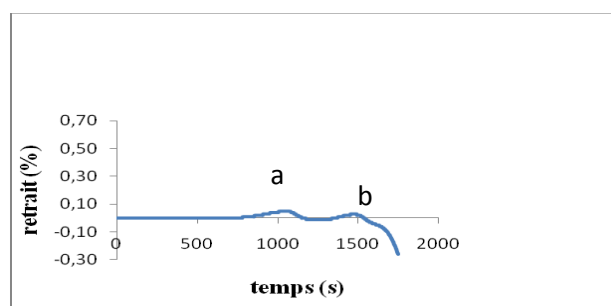
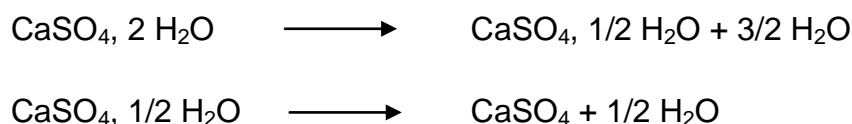


Figure III-15 : Agrandissement de l'accident A1 observé sur la courbe de dilatométrie (Figure III-13).

On observe ensuite un second accident thermique, A2 sur la courbe du retrait (figure III-13), à 400 °C, pour lequel on a une variation dimensionnelle, ΔL , de - 1,77 %. On retrouve, à la même température, cet accident sur la courbe d'ATD (Figure III-14) noté P3 ce pic correspond à la cristallisation de l'anhydrite III en anhydrite II.

Enfin on observe un dernier accident thermique A3 à 801 °C sur la Figure III-13 auquel correspond une variation dimensionnelle, ΔL , de - 10 %. On peut relier cet accident au pic P4 de la courbe d'ATD (Figure III-14), qui a une perte de masse, Δ_{m3} , de 1,65 %. Ceux-ci correspondent à la décomposition du carbonate CaCO₃ en oxyde de calcium et dioxyde de carbone.

Le retrait du plâtre est de 27 % (Figure III-13). A partir de ces informations nous pouvons déterminer le coefficient de dilatation du plâtre grâce à l'équation suivante :

$$\Delta L = \alpha * L_0 * \Delta T$$

Avec : ΔL la variation dimensionnelle de l'échantillon (m)

α le coefficient de dilatation (K^{-1})

L_0 longueur initiale de l'échantillon (m)

ΔT la variation de température

D'où $\alpha = \Delta L / L_0 * \Delta T$

$$\alpha = 3,1.10^{-4} K^{-1}$$

Le coefficient de dilatation du plâtre, déterminé à partir de la Figure III-13 est de $3,1.10^{-4} K^{-1}$.

Les mesures ont été effectuées sur toutes les faces et nous obtenons toujours le même coefficient de dilatation, ce qui signifie que le matériau est bien isotrope

II- Caractérisation du ciment Portland 32,5R

II-1 Morphologie du ciment

Le ciment Portland se compose principalement de quatre phases formant le clinker :

- le silicate tricalcique (C3S, alite) qui représente 50 à 70 % de la masse de ciment ;
- le silicate bicalcique (C2S, belite) qui représente 10 à 30 % de la masse de ciment ;
- l'aluminate tricalcique (C3A) qui représente 2 à 15 % de la masse de ciment ;
- l'aluminoferrite tétracalcique (C4AF, brownmillerite, anciennement célite) qui représente 5 à 15 % de la masse de ciment.

Il faut noter aussi la présence de composés mineurs comme des sulfates alcalins, de la chaux libre et des sulfates de calcium sous forme d'anhydrite ou de basanite (représentant moins de 5 % de la masse de ciment et permettant de contrôler la réaction d'hydratation du C3A).

Des observations du ciment Portland sont réalisées au Microscope Electronique à Balayage (Philips XL 30) (Photo III-2).

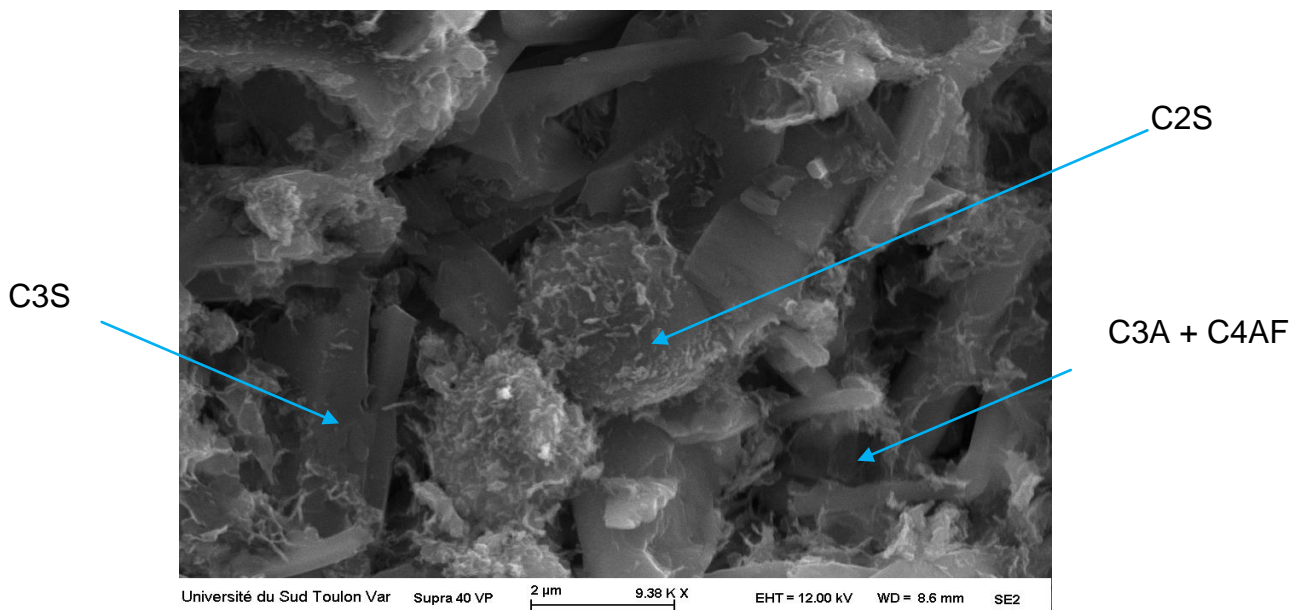


Photo III-2 : Photo MEB du ciment

Sur la Photo III-2, on retrouve bien la présence de, C3S, C2S, C3A et C4AF les quatre principaux constituants du ciment

II-2 Comportement mécanique

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux propriétés mécaniques du ciment et plus particulièrement au module d'Young.

Les propriétés mécaniques du ciment obtenues par flexion trois points sont présentées dans le Tableau III-3.

	Densité apparente	Module d'élasticité	Allongement à la rupture
	(g.cm⁻³)	(MPa)	(%)
Ciment	1,53	1550	1,4

Tableau III-3 : Caractéristiques physiques du ciment

On constate que le module d'élasticité du ciment (1550 MPa) est bien plus élevé que celui du plâtre (380 MPa), on observe également un allongement à la rupture plus élevé pour le ciment que pour le plâtre (0,68) ce qui signifie que le ciment rompra moins vite que le plâtre. C'est pour cela que dans la suite le ciment sera utilisé en tant que substitut d'un renfort mécanique.

La courbe force – allongement obtenues par flexion trois points pour le ciment est présentée sur la Figure III-16.

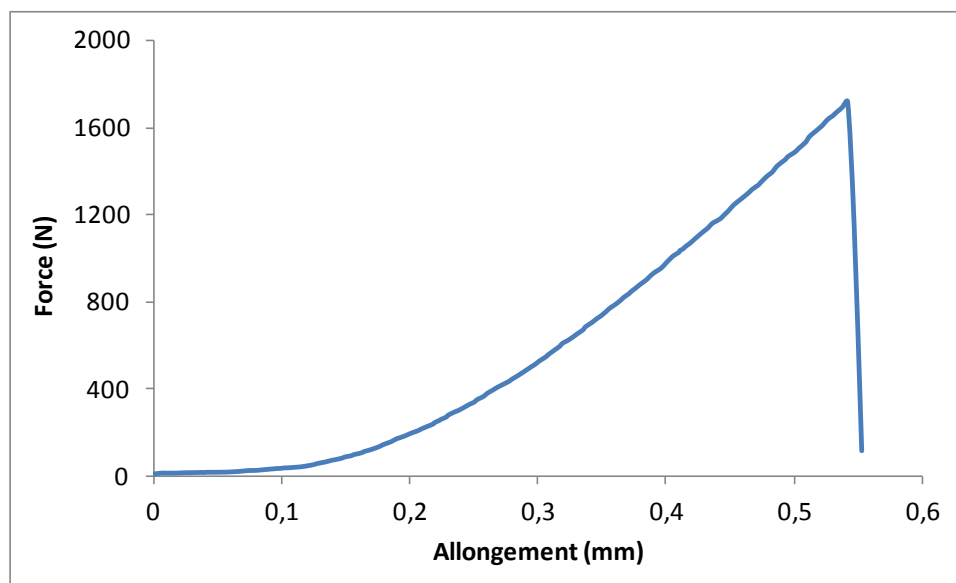


Figure III-16 : Courbe force-allongement obtenue en flexion 3 points pour le ciment

La courbe (Figure III-16) montre une rupture du matériau à la fin du domaine élastique ce qui traduit tout de même une certaine fragilité du ciment seul.

II-3 Comportement thermique

II-3-1 Décomposition en fonction de la température

Afin de déterminer plus précisément les différentes phases présentes dans le ciment Portland, des mesures par analyse thermique différentielle couplées à une analyse thermogravimétrique sont réalisées.

Lors d'une analyse thermique différentielle, menée en parallèle de l'analyse thermogravimétrique, la représentation de l'évolution du flux thermique permet

d'identifier les différents produits d'hydratation formés. Chaque pic endothermique ou exothermique peut être attribué à une phase hydratée. Le diagramme issu de l'analyse thermique différentielle permet d'identifier les différents produits d'hydratation formés (figure III-17).

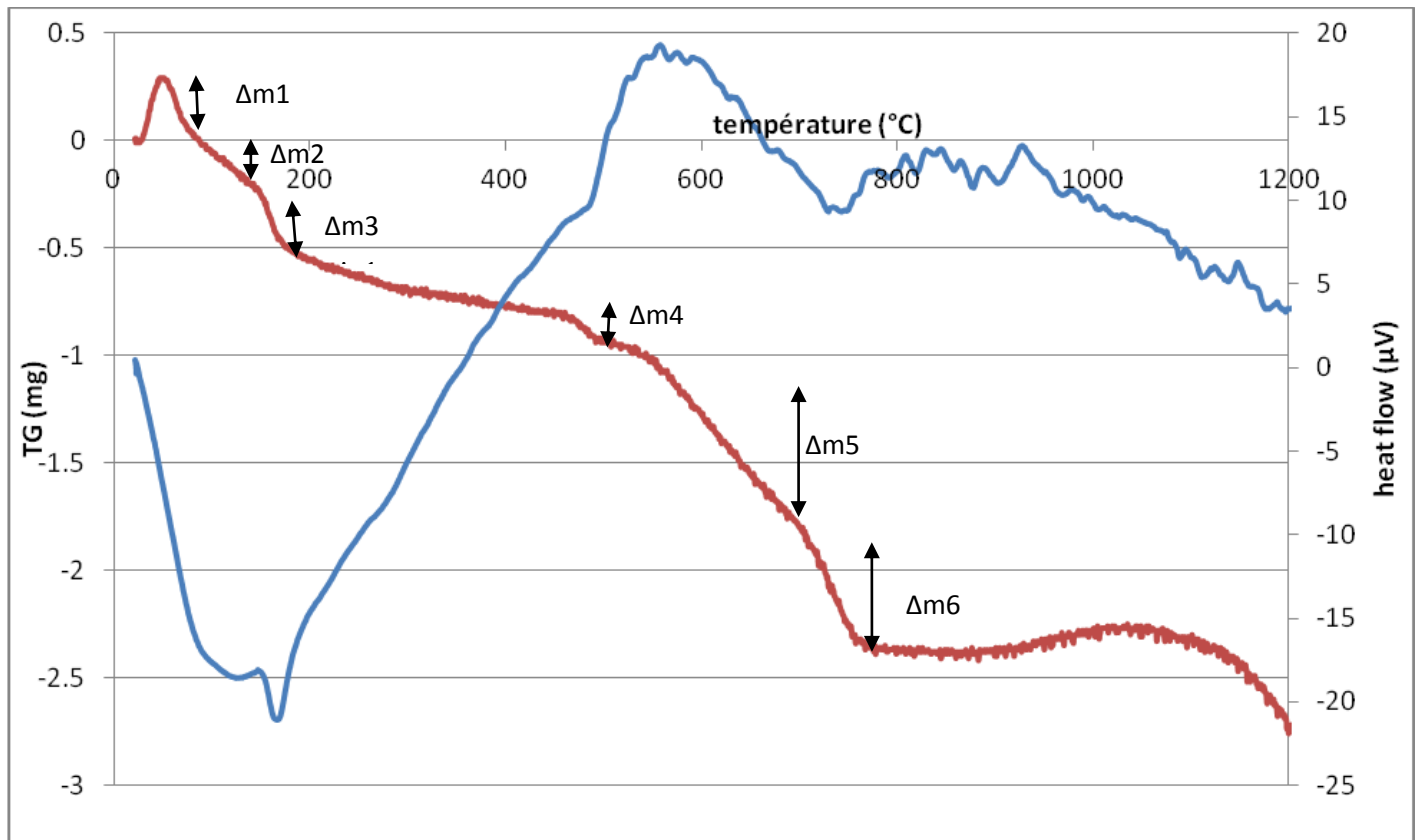


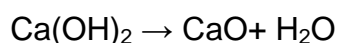
Figure III-17: Courbes ATD-ATG obtenues pour le ciment

On observe aux alentours de 113 °C, une perte de masse Δm_1 associée à un pic endothermique. Ce phénomène traduit la déshydratation des C-S-H.

A 138 °C, une perte de masse notée Δm_2 associée à un pic endothermique traduit la déshydratation de l'ettringite.

A 178 °C on constate un épaulement associé à une perte de masse Δm_3 qui correspond à la déshydratation d'un aluminat de calcium ou du monosulfo-aluminat de calcium

A 472 °C, une perte de masse notée Δm_4 associée à un pic endothermique traduit la déshydroxylation de la portlandite (Ca(OH)_2).



A 600 °C une perte de masse notée Δm_5 associée à un pic endothermique traduit la déshydratation de CH.

A 800 °C une perte de masse notée Δm_6 associée a un pic endothermique traduit la déshydratation de de $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}$.

II-3-2 Détermination du coefficient de dilatation

La procédure suivie est la suivante : un chauffage de 25 °C à 1300 °C à une vitesse de 10 K/min puis un palier à 1300 °C pendant 2 heures, le but étant de déterminer la variation dimensionnelle du ciment en fonction de la température. La courbe obtenue est présentée sur la figure III-18.

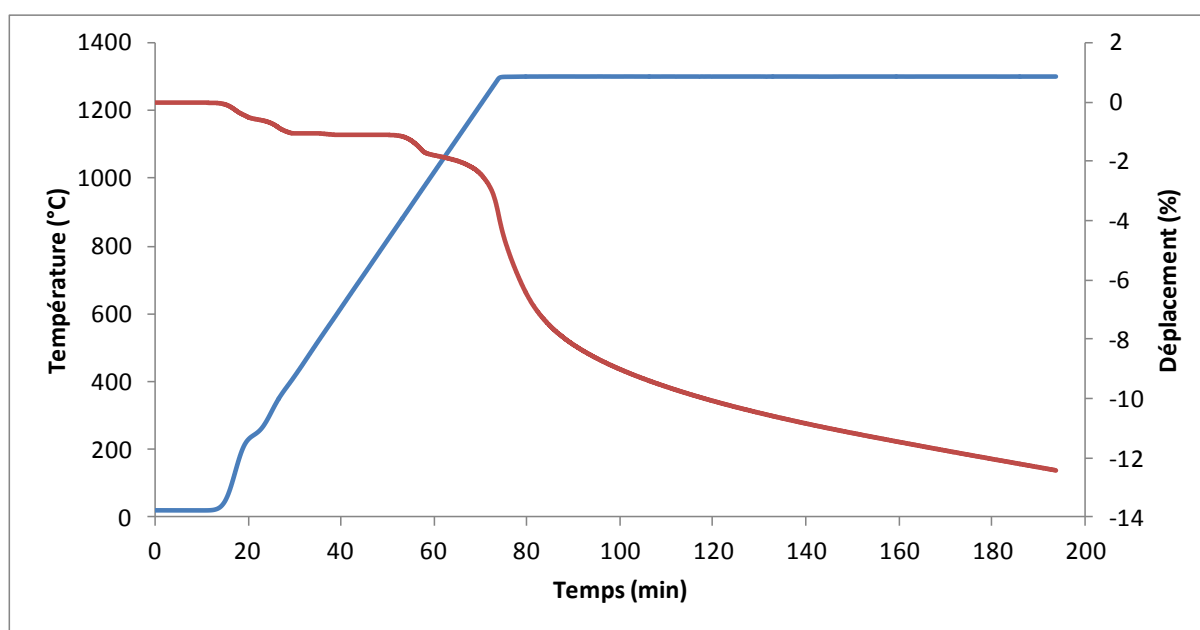


Figure III-18: Évolution du retrait du ciment Portland en fonction de la température

On observe un retrait de 12 %. A partir de ces informations nous pouvons déterminer le coefficient de dilatation du ciment Portland grâce à l'équation suivante :

$$\Delta L = \alpha * L_0 * \Delta T$$

Avec : ΔL la variation dimensionnelle de l'échantillon (m)

α le coefficient de dilatation (K^{-1})

L_0 longueur initiale de l'échantillon (m)

ΔT la variation de température

D'où $\alpha = \Delta L / L_0 * \Delta T$

$$\alpha = 30,0.10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Le coefficient de dilatation du ciment ($30,0.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est beaucoup plus faible que celui du plâtre ($3,1.10^{-4} \text{ K}^{-1}$), cela signifie que le ciment se contractera moins que le plâtre lors d'une exposition à un incendie.

Une fois le plâtre et le ciment caractérisés et les renforts thermiques vermiculite et perlite sélectionnés, différentes compositions élaborées à partir du plâtre industriel et des charges retenues, sont testées mécaniquement et thermiquement pour définir exactement les quantités de charges qui permettront d'obtenir le meilleur compromis entre propriétés mécaniques et thermiques. Cela permettra de retenir une formulation pour un projeté coupe – feu destiné à la protection incendie.

Afin de comprendre l'effet de chaque charge sur la matrice nous allons travailler avec des systèmes binaires Plâtre / Vermiculite noté PV, Plâtre / Perlite noté PP et Plâtre / Ciment noté PC.

En indice à cette notation sera marqué le pourcentage massique de la charge introduite.

Une première série de mesure a permis de sélectionner une gamme de composition correspondant aux besoins industriels entre 0 et 25 % en masse de charge.

Cette gamme correspond à une densité pas trop élevée, une résistance mécanique pas trop faible et une quantité de plâtre maximale comme souhaité dans le cahier des charges.

Le tableau III-4 suivant regroupe les différentes compositions qui vont être testées dans la suite de l'étude.

Echantillons	%m Sulfate de calcium semihydraté	%m Ciment (C)	%m Perlite (P)	%m Vermiculite (V)
Dihydrate	100	0	0	0
Ciment	0	100	0	0
PP5	95	0	5	0
PP10	90	0	10	0
PP15	85	0	15	0
PP20	80	0	20	0
PP25	75	0	25	0
PV5	95	0	0	5
PV10	90	0	0	10
PV15	85	0	0	15
PV20	80	0	0	20
PV25	75	0	0	25
PC5	95	5	0	0
PC10	90	10	0	0
PC15	85	15	0	0
PC20	80	20	0	0
PC25	75	25	0	0

Tableau III-4 : Composition des différents échantillons à tester

A la suite de l'étude thermomécanique de ces différentes compositions une formulation de composites multi-constituants sera proposée pour une application par projection pour protection incendie.

Chapitre IV.

Comportement thermomécanique

Dans le chapitre III nous nous sommes intéressés à la matrice plâtre du matériau, et avons fait le choix de charges, permettant d'obtenir un matériau qui reste intègre lors d'un incendie tout en présentant des qualités de barrière thermique. Les charges sélectionnées en tant que renforts thermiques sont la vermiculite et la perlite. Concernant les renforts mécaniques, le choix s'est porté sur le ciment en tant que substitut de charge mécanique.

Lorsque les charges sont introduites dans la matrice, on obtient un matériau constitué de plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. On parle alors de matériau composite. Selon le type et la quantité de charges introduites, les conditions de mise en œuvre doivent être adaptées, notamment la quantité d'eau utilisée. Selon les formulations testées, le composite présentera, après séchage, une porosité variable pouvant diminuer les propriétés mécaniques du matériau. L'enjeu majeur est donc de réussir à déterminer les quantités de charges qui vont permettre d'obtenir de bonnes propriétés thermiques sans pour autant pénaliser les propriétés mécaniques.

Dans la première partie du chapitre nous nous intéresserons à l'influence du type et de la quantité de renforts sur les propriétés thermiques du composite. Les chaleurs spécifiques, conductivités thermiques seront mesurées pour diverses formulations de composite. L'évolution de ces valeurs sera corrélée aux taux de porosité du matériau. Cette étude permettra notamment de comparer l'efficacité en tant qu'isolant thermique des renforts sélectionnés.

Dans une seconde partie, l'influence de la quantité et la nature de renforts sur les propriétés mécaniques sera traitée. Ainsi, d'après les résultats obtenus dans cette partie et ceux de la première partie, il sera possible de fixer les quantités optimales de charges permettant d'allier à la fois de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.

Plusieurs modèles analytiques et un modèle numérique, développé sous Abaqus, seront proposés afin de prévoir la conductivité thermique et le module d'Young du composite poreux et multiphasé.

Enfin, les tests thermiques réalisés à «échelle laboratoire» sur les compositions de projetés retenus seront présentés, ainsi que les différentes propriétés thermiques et mécaniques mesurées sur les projetés.

I- Propriétés thermiques

I-1 Préparation des échantillons

Les mesures de chaleur spécifique, de conductivité thermique, de porosité et de diffusivité sont réalisées sur les échantillons dont les compositions sont données dans le Tableau III-4.

Les quantités de renforts ajoutés dans la matrice sont fixées suite à des essais de mise en œuvre des mélanges et à des tests thermiques. En dessous des limites inférieures fixées, l'apport thermique des renforts est insuffisant et, au-delà des limites supérieures, l'adaptabilité du produit à la chaîne de production n'est pas possible.

Concernant la vermiculite, sa structure en feuillet lui procure un fort pouvoir d'absorption ce qui nécessite un ajout d'eau lors de la mise en œuvre d'où les variations du rapport e/p. De même pour la perlite une courbe permettant de déterminer la quantité d'eau minimale nécessaire pour préparer un mélange avec une quantité de vermiculite ou de perlite donnée est donc mise au point. Le critère permettant d'ajuster la valeur de e/p est la viscosité du mélange. Les courbes sont extrapolées à partir de valeurs expérimentales présentées sur les Figures IV-1 et IV-2.

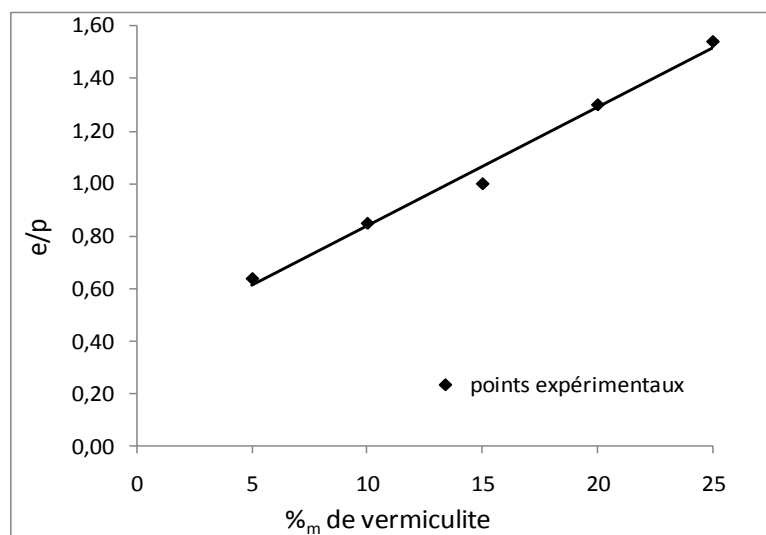


Figure IV-1: Courbe représentant le rapport e/p en fonction du pourcentage de vermiculite

A partir de ces valeurs, nous avons établi l'équation IV-1 qui permet de déterminer le rapport e/p minimum, rapport en dessous duquel le mélange n'est plus homogène, quelle que soit la quantité de vermiculite introduite dans la matrice.

$$e/p = 0,045 * \%_m \text{ de vermiculite} + 0,4$$

Équation IV-1

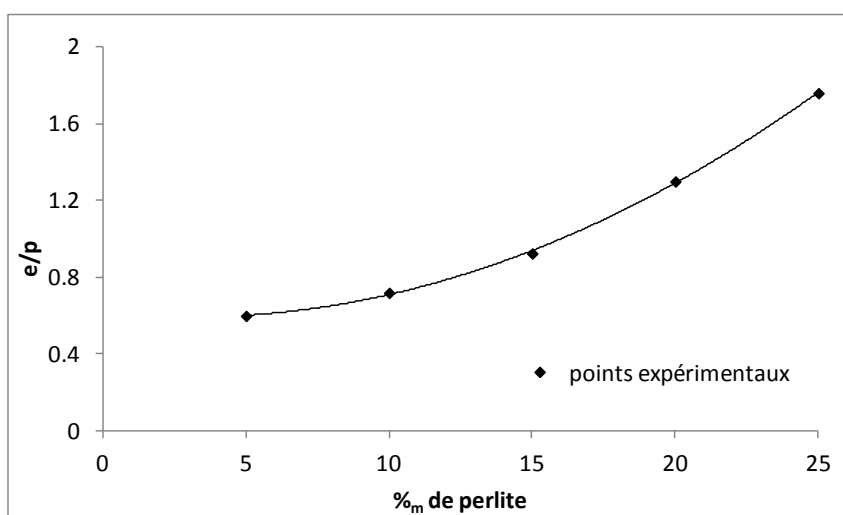


Figure IV-2: Courbe représentant le rapport e/p en fonction du pourcentage de perlite

A partir de ces valeurs, nous avons établi l'équation IV-2 qui permet de déterminer le rapport e/p minimum quelle que soit la quantité de perlite introduite dans la matrice.

$$e/p = 0,0024*(\%_m \text{ de perlite})^2 - 0,0149*\%_m \text{ de perlite} + 0,616$$

Équation IV-2

De même que pour la perlite et la vermiculite la quantité d'eau nécessaire en fonction de la quantité de ciment ajoutée à la matrice est déterminée. La courbe est extrapolée à partir de valeurs expérimentales présentées sur la Figure IV-3.

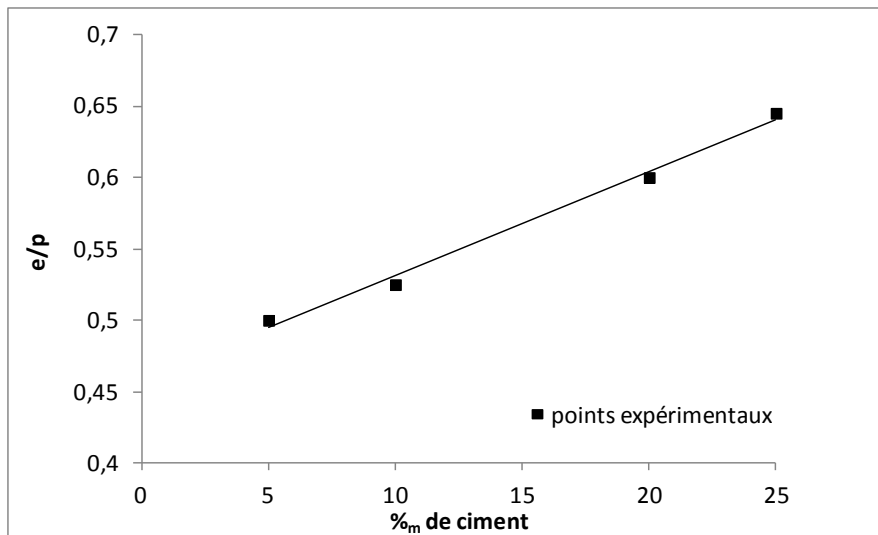


Figure IV-3: Courbe représentant le rapport e/p en fonction du pourcentage de ciment

A partir de ces valeurs, nous avons établi l'équation IV-3 qui permet de déterminer le rapport e/p minimum quelle que soit la quantité de perlite introduite dans la matrice.

$$e/p = 0,0073*\%_m \text{ de perlite} + 0,46$$

Équation IV-3

Les équations IV-1, IV-2 et IV-3 permettent de déterminer la quantité d'eau nécessaire pour chaque composition binaire.

Les échantillons sont préparés selon le protocole suivant :

Conformément à la norme B12-302 [57], les échantillons appelés « éprouvettes » sont fabriquées sous forme parallélépipédique de dimensions 160 x 40 x 40 mm³.

Toutes les éprouvettes sont gâchées dans les mêmes conditions à savoir pour un rapport e/p fixé à partir des équations IV-1,2 et 3.

La préparation des éprouvettes est réalisée à température ambiante 25 °C. Le protocole de préparation, consiste à mélanger les produits secs (plâtre + additifs), puis la quantité d'eau nécessaire au gâchage est versée sur le mélange sec. Le mélange eau + produits secs est malaxé pendant 1 minute puis coulé dans des moules en PVC aux dimensions standards. Les éprouvettes sont ensuite séchées dans une étuve ventilée à 45 °C.

L'échantillon est considéré sec lorsque sa masse se stabilise. Le temps de séchage dépend de la quantité d'eau introduite dans le mélange, or dans notre cas toutes les compositions sont différentes et nécessitent donc des quantités d'eau différentes. L'évolution de la masse en fonction du temps a été tracée pour toutes les compositions mais nous ne présenterons ici que les deux courbes extrêmes (Figure IV-4), celle qui contient le moins d'eau, donc un temps de séchage plus court, et celle qui contient le plus d'eau, donc un temps de séchage plus long.

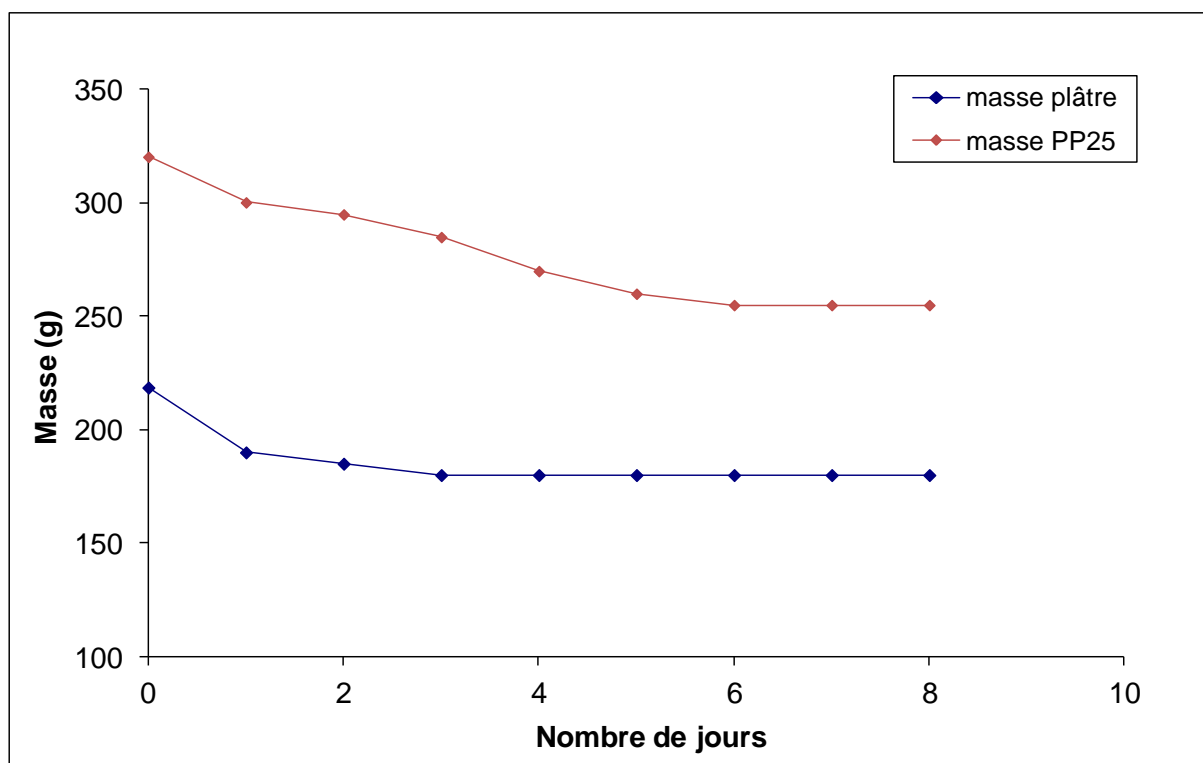


Figure IV-4 : Suivi de la masse d'une éprouvette fabriquée à partir du plâtre seul et d'une éprouvette de plâtre+25%_m de perlite (PP25) au cours du séchage.

D'après la courbe de suivi de la masse d'un échantillon en fonction du temps (Figure IV-4), le temps de séchage de l'éprouvette de plâtre seul qui correspond au cas où il y a le moins d'eau, est de trois jours. Pour l'éprouvette PP25 où la quantité d'eau est maximale, le temps de séchage est de 6 jours. Le temps de séchage est donc compris entre 3 et 6 jours selon les compositions. Afin d'être sûr que les éprouvettes soient bien sèches, nous nous sommes fixés un temps de séchage de sept jours.

Les éprouvettes sont ensuite conservées dans un caisson à atmosphère contrôlée avec un taux d'humidité de 50 % et à une température moyenne de 23 °C afin de remplir tous les critères spécifiés dans la norme NF EN 1363-1 [1].

I-2 Détermination de la Chaleur Spécifique

Les mesures de chaleurs spécifiques (C_p) pour différentes formulations de composite permettent d'évaluer une propriété intrinsèque au matériau et serviront au calcul des conductivités thermiques dans le paragraphe I-3.

Les chaleurs spécifiques sont mesurées par calorimétrie différentielle avec un appareil DSC 131 de Setaram. La procédure est expliquée dans le chapitre II § II.

A titre d'exemple, l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température pour la matrice seule est présentée sur la Figure IV-5.

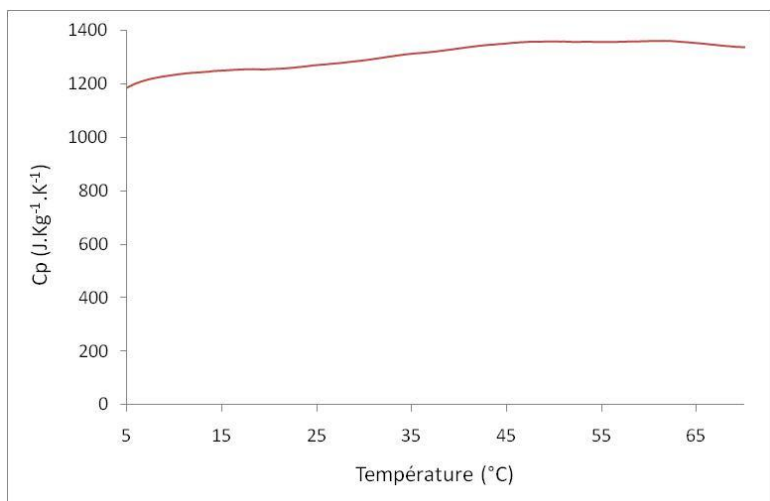


Figure IV-5: Évolution de la chaleur spécifique de la matrice seule en fonction de la température

Les valeurs expérimentales obtenues par calorimétrie différentielle seront comparées à celles de C_p calculées d'après la loi des mélanges afin de valider un modèle de calcul permettant de prédire la chaleur spécifique du composite quelle que soit sa formulation.

Dans un premier temps, nous présentons le calcul de C_p par la loi des mélanges puis nous comparerons les valeurs ainsi calculées aux valeurs expérimentales.

Si l'on considère que l'on a un matériau multiphasé, on peut calculer une chaleur spécifique ($C_{p\text{calculée}}$) selon la loi des mélanges à partir de l'Equation IV-4 [74-75].

$$C_{p\text{calculée}} = \sum x_i C_{pi}$$

Équation IV-4

Avec C_{pi} la chaleur spécifique massique de la phase i du composite et x_i la fraction massique de la phase i . Les phases i du composite sont le renfort mica, vermiculite ou fibres de verre et la matrice.

D'après la littérature, les chaleurs spécifiques obtenues pour la vermiculite, la perlite et le ciment sont respectivement $1080 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [69], $900 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [70] et $870 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [76]. Concernant la matrice, le plâtre étant constitué de différentes phases, il n'existe pas une valeur de chaleur spécifique de référence dans la littérature. Cependant, d'après les mesures par ATD-ATG réalisées sur la matrice hydratée ($e/p = 0,6$) (chapitre III), les différentes phases constituant la matrice et leurs proportions ont pu être établies. Ce sont le sulfate de calcium dihydraté (D), le carbonate de calcium (C) et un certain nombre d'impuretés en quantité mineure (I). Elles sont rappelées dans le Tableau IV-1 ainsi que la valeur de leurs chaleurs spécifiques fournies par le National Bureau of Standard [73].

	D	C	I
(% _m)	92	5	3
$C_p (\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$	1080	817	750*

* valeur estimée

Tableau IV-1 : Les différentes phases présentes dans la matrice du composite.

**La valeur de C_p pour les impuretés est estimée à $750 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il s'agit d'une valeur moyenne pour le type de minéraux généralement présents en impuretés dans le plâtre (silice, oxyde de magnésium).*

En appliquant la loi des mélanges, à partir de la composition du plâtre déterminée dans le tableau IV-1, on calcule un C_p de $1057 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la matrice.

Afin de vérifier que cette valeur est bien représentative du C_p de la matrice, nous avons effectué une mesure par calorimétrie différentielle sur la matrice. Des mesures sont aussi réalisées sur la vermiculite, la perlite et le ciment pour vérifier la cohérence avec les données bibliographiques.

Les valeurs de chaleur spécifique obtenues expérimentalement ($C_{p\text{exp}}$) par calorimétrie différentielle sont présentées dans le Tableau IV-2.

	$C_{p\text{exp}} \pm 10 \%$ à 25°C ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Plâtre	1080
vermiculite	1175
perlite	954
ciment	970

Tableau IV-2: Chaleurs spécifiques obtenues expérimentalement pour les différents constituants du composite.

Compte tenu de l'incertitude de mesure de 10 %, les chaleurs spécifiques obtenues expérimentalement pour la vermiculite, la perlite et le ciment sont conformes à celles relevées dans la littérature à savoir $1080 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la vermiculite, $900 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la perlite et $1000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le ciment. Concernant la matrice, la valeur de C_p mesurée expérimentalement ($1080 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est cohérente avec celle calculée par la loi des mélanges.

Pour le calcul des valeurs $C_{p\text{calculée}}$, nous avons considéré que les échantillons sont formés de deux phases : la matrice ($C_p = 1057 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et le renfort thermique vermiculite ($C_p = 1080 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ou perlite ($C_p = 900 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Les chaleurs spécifiques mesurées expérimentalement (C_p expérimentale) et calculées selon la loi des mélanges (C_p calculée) sont présentées sur les Figures IV-6, IV-7 et IV-8.

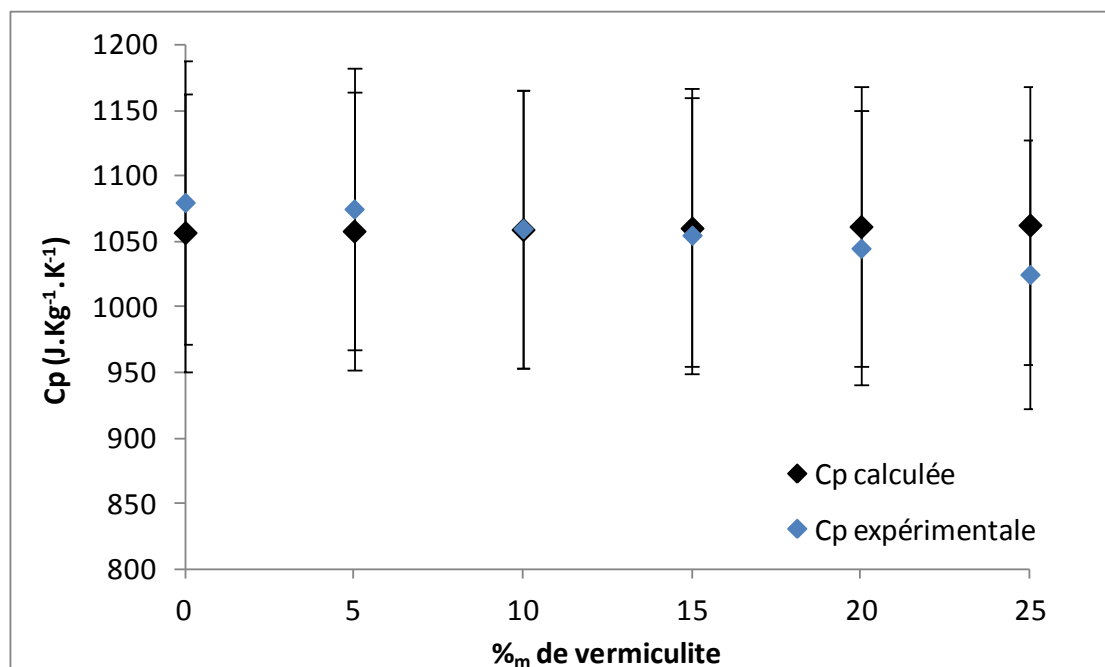


Figure IV-6 : Chaleurs spécifiques mesurées et calculées sur les échantillons présentant des teneurs variables en vermiculite

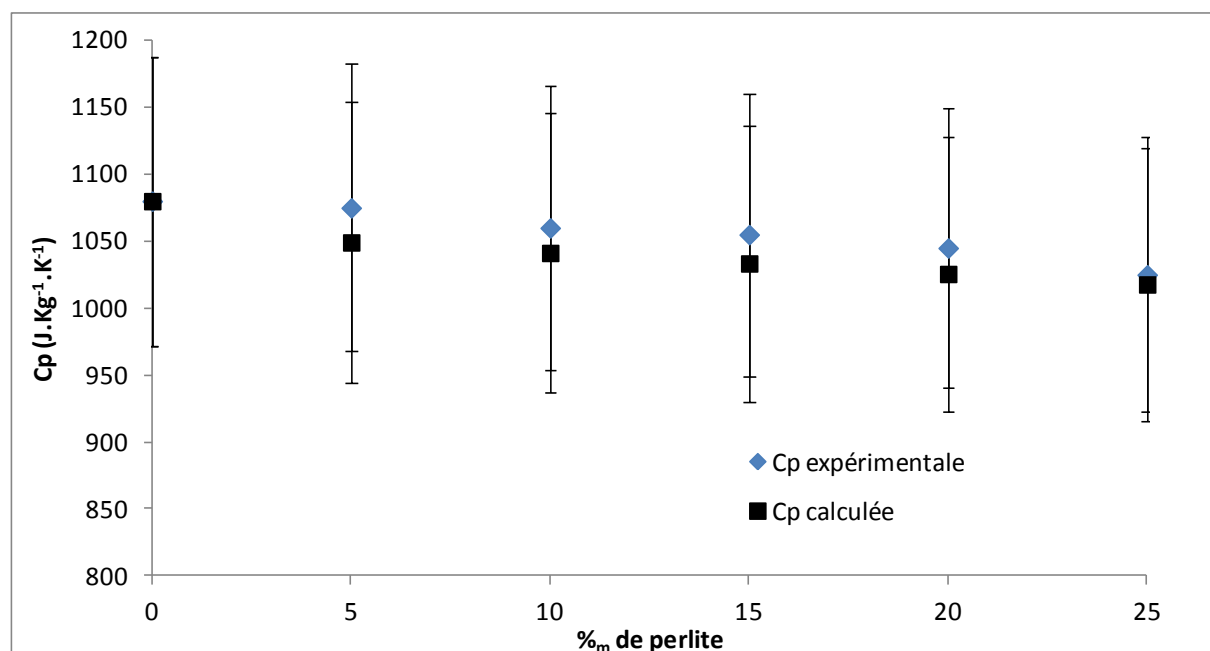


Figure IV-7: Chaleurs spécifiques mesurées et calculées sur les échantillons présentant des teneurs variables en perlite

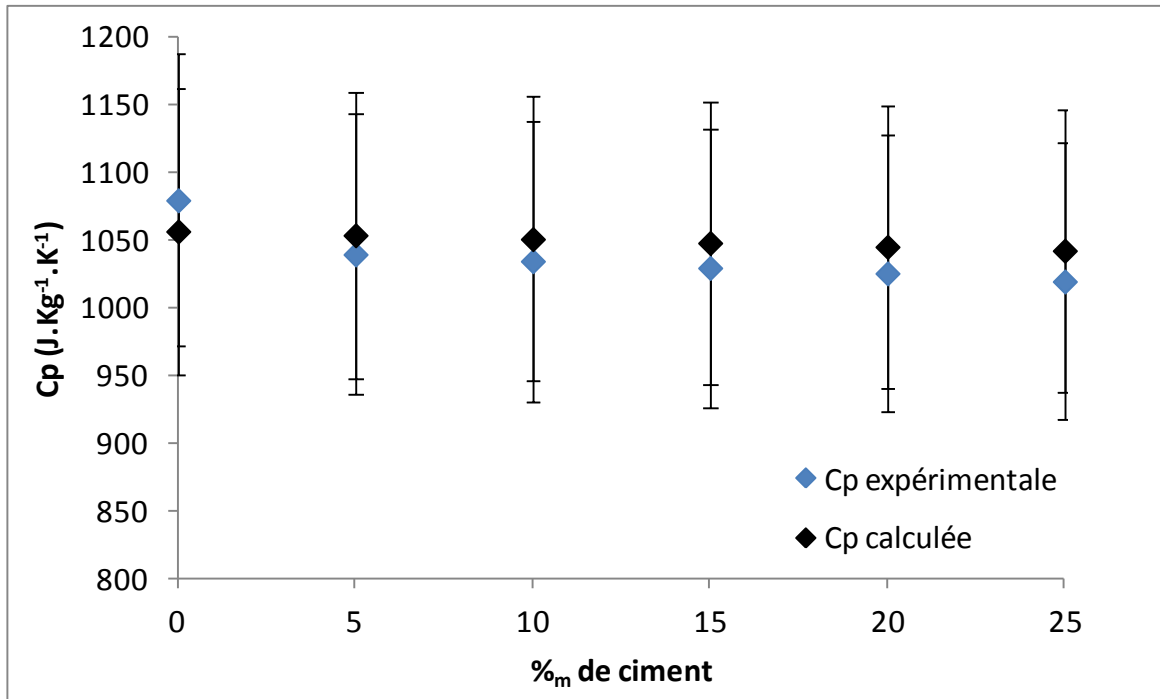


Figure IV-8 : Chaleurs spécifiques mesurées et calculées sur les échantillons présentant des teneurs variables en ciment

D'après les valeurs de C_p mesurées expérimentalement, on constate que la quantité de renforts thermique ou mécanique (vermiculite, perlite ou ciment) ajoutée a peu d'influence sur le C_p du composite. En effet, compte tenu de l'incertitude de mesure, on peut considérer que la chaleur spécifique mesurée est la même pour 0, 5, 10, 15 ou 25 %_m de vermiculite (Figure IV-6). Il en est de même pour la perlite (Figure IV-7) et le ciment (Figure IV-8). Ceci peut s'expliquer par le fait que les valeurs de C_p de la matrice et des charges soient proches. Aussi, les chaleurs spécifiques calculées à partir de la loi des mélanges (C_p théorique) sont comprises dans l'incertitude de mesure des valeurs expérimentales.

La loi des mélanges est donc bien adaptée pour le calcul de la chaleur spécifique de ce type de matériau.

A partir des chaleurs spécifiques mesurées, nous avons pu déterminer la conductivité thermique des différents échantillons en réalisant des mesures par deux méthodes différentes le disque chaud et le fil chaud. Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire GEMH de l'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges.

I-3 Influence des charges sur la porosité, la diffusivité et la conductivité thermique de la matrice

Les essais ont été réalisés cinq fois sur l'ensemble des échantillons afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les mesures de conductivité et de diffusivité sont obtenues par la méthode du disque chaud et par la méthode du fil chaud et les valeurs de porosité sont déterminées par pycnométrie à Hélium.

La conductivité thermique a été déterminée par deux méthodes différentes (disque chaud et fil chaud) afin de s'assurer que les résultats obtenus sont corrects. Les deux méthodes ont permis d'obtenir les mêmes résultats, donc dans la suite de l'étude, seuls les résultats obtenus par disque chaud seront présentés.

A partir des résultats nous avons pu déterminer le pourcentage de porosité de chacun de nos échantillons. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-3 suivant

Echantillon	Porosité (%)	Conductivité λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Diffusivité α (m ² .s ⁻¹)
Dihydrate	47	0,50	4.18E-07
Ciment	39	0,45	4,06E-07
PP5	57	0,35	4.52E-07
PP10	62	0,29	4.45E-07
PP15	68	0,23	4.62E-07
PP20	73	0,19	4.23E-07
PP25	76	0,16	4.41E-07
PV5	51	0,45	4.09E-07
PV10	55	0,38	4.19E-07
PV15	61	0,32	4.32E-07
PV20	69	0,27	4.55E-07
PV25	74	0,23	4.52E-07
PC5	42	0,53	4.27E-07
PC10	41	0,52	4.29E-07
PC15	44	0,48	4.35E-07
PC20	42	0,52	4.35E-07
PC25	36	0,52	4.38E-07

Tableau IV-3: Récapitulatifs des différents résultats obtenus pour les différents échantillons

La diffusivité thermique varie peu sur l'ensemble des échantillons (<15%). Cette observation est conforme aux travaux réalisés par Haberkorn et al [78] qui montrent que la diffusivité est peu sensible à la porosité et aux facteurs cristallins du matériau contrairement à la conductivité.

Le tableau IV-4 nous permet de voir que plus le pourcentage de porosité augmente et plus la conductivité thermique diminue.

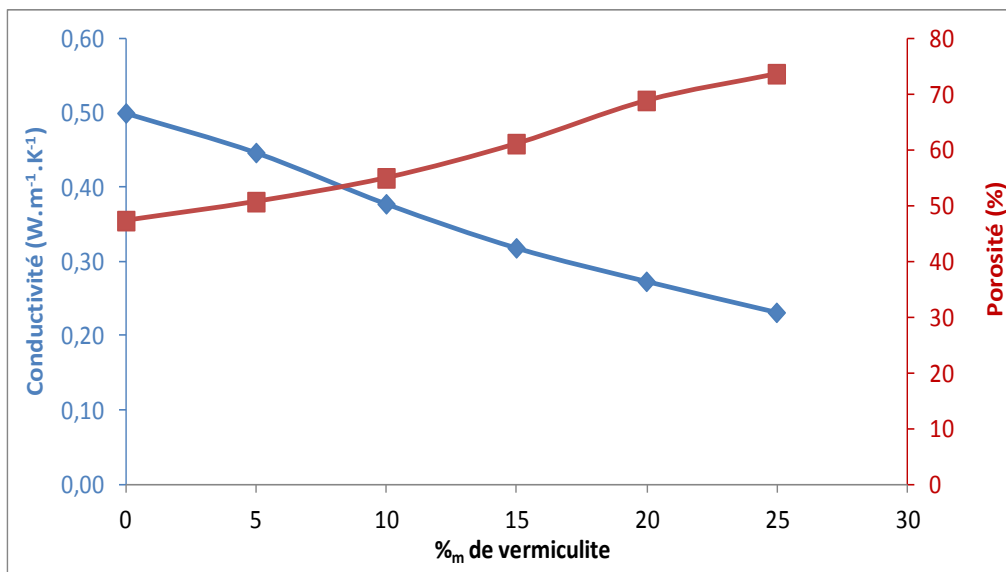


Figure IV-9: Évolution de la conductivité et de la porosité en fonction de la quantité de vermiculite

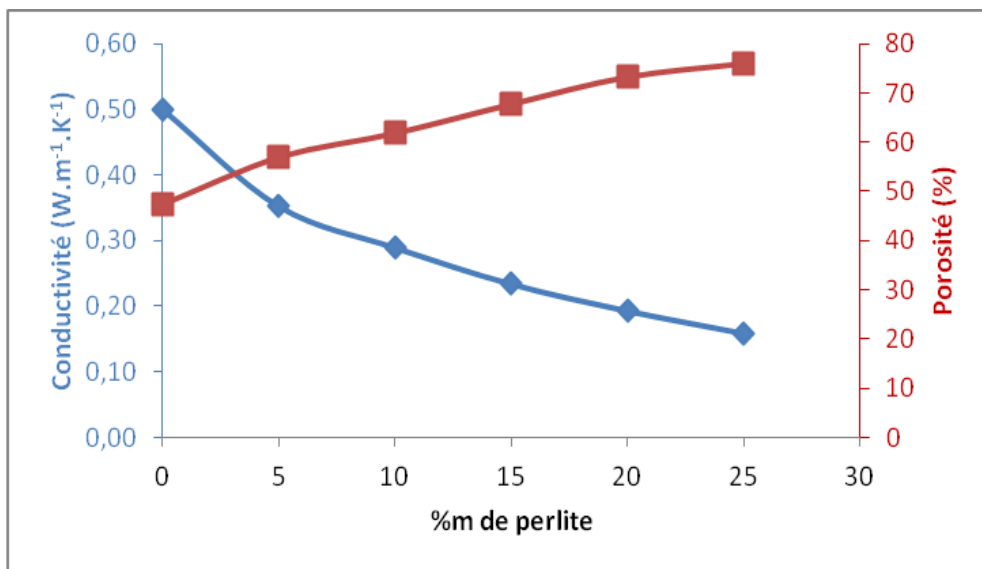


Figure IV-10: Évolution de la conductivité et de la porosité en fonction de la quantité de perlite

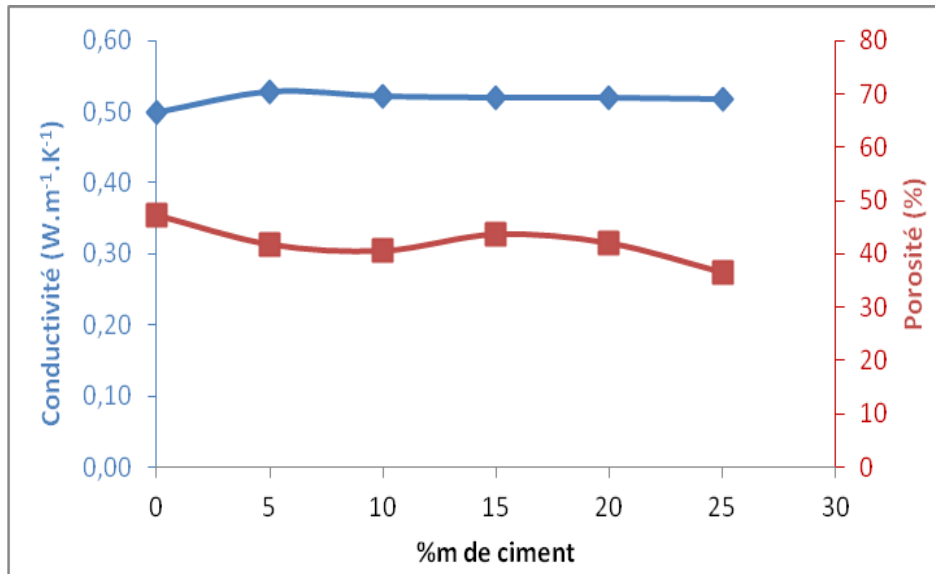


Figure IV-11 : Évolution de la conductivité et de la porosité en fonction de la quantité de ciment

Les figures IV-9, 10 et 11 montrent l'évolution de la conductivité thermique, mesurée par la méthode des disques chauds, et de la porosité, mesurée par pycnomètre à hélium, en fonction de la nature et de la quantité des charges ajoutées au plâtre. Pour 0, 5, 10, 15, 20 et 25 %_m de vermiculite ajoutée, les conductivités thermiques moyennes sont respectivement de 0,50, 0,45, 0,38, 0,32, 0,27 et 0,23 W.K⁻¹.m⁻¹. Pour 5, 10, 15, 20 et 25 %_m de perlite ajoutée les conductivités thermiques sont respectivement de 0,35, 0,29, 0,23, 0,19 et 0,16 W.K⁻¹.m⁻¹. Alors que pour 5, 10, 15, 20 et 25 %_m de ciment les conductivités thermiques sont respectivement de 0,53, 0,52, 0,52, 0,52 et 0,52 W.K⁻¹.m⁻¹. La conductivité thermique diminue considérablement lorsque l'on ajoute de la vermiculite dans la matrice alors qu'elle reste à peu près constante lorsque l'on ajoute du ciment. Comme on s'y attendait, la vermiculite ($\lambda = 0,06 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$) est un meilleur isolant thermique que le ciment ($\lambda = 0,44 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$). En outre, les résultats montrent que l'ajout de la vermiculite de 5 à 25 %_m augmente le taux de porosité (45 %) alors que l'addition de ciment ne modifie pas la porosité du composite.

Les courbes sont linéaires, on peut donc dire que nous sommes sous le seuil de percolation.

D'après ces résultats, il apparaît que les variations de conductivité thermique sont principalement dues à des variations de porosité et, dans une moindre mesure, à la nature des additifs ajoutés dans la matrice de gypse.

I-4 Modélisation par éléments finis de la conductivité thermique

L'objectif de cette étude est d'écrire un modèle numérique capable de prédire la conductivité thermique du matériau en fonction de la teneur en charge introduite dans la matrice.

Tout d'abord des mesures expérimentales sont effectuées, ces mesures expérimentales sont comparées à différents modèles analytiques afin de déterminer celui qui décrit le mieux les résultats expérimentaux. Une fois le choix du modèle analytique effectué, nous pouvons ensuite à partir de ce dernier écrire le modèle numérique sur Abbaqus qui sera capable de prédire la conductivité thermique du matériau pour d'autres compositions que celles étudiées.

I-4-1 Modèle analytique

De nombreux auteurs ont proposés dans la littérature des modèles analytiques capables de déterminer la conductivité thermique apparente d'un composite biphase.

Un des plus simples est basé sur des modèles en séries ou parallèles.

Ces modèles sont établis sur des analogies avec des résistances électriques [77]. Dans ce cas, le modèle en série décrit un matériau multicouches sous un flux de chaleur perpendiculaire au plan des couches (Figure IV-12 a), tandis que le modèle parallèle décrit des matériaux à plusieurs couches thermiquement chargés le long de l'axe parallèle aux couches (Figure IV-12 b). La résistance thermique de contact est supposée négligeable. Ces modèles donnent les limites supérieure et inférieure de la conductivité thermique effective d'un quelconque matériau à deux phases.

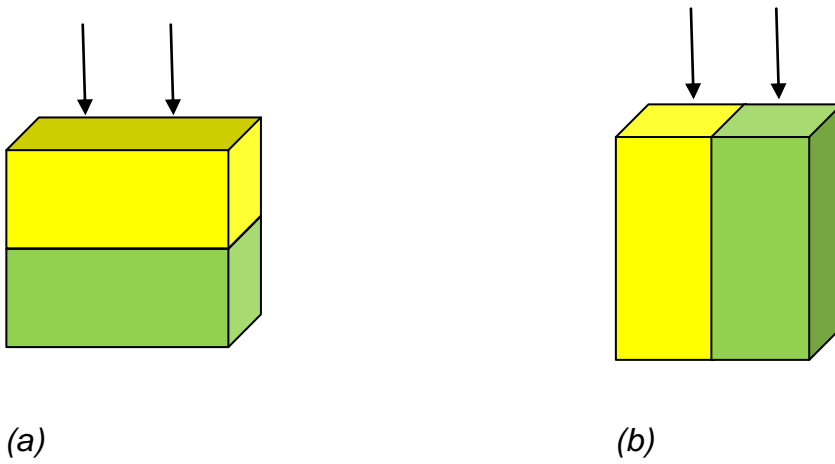


Figure IV-12: Modèles analytique Serie (a) et parallèle (b)

Les modèles de Hashin et Shtrikman [78] décrivent le matériau comme l'assemblage de sphères homothétiques constituées d'un noyau sphérique représentant une particule de rayon a , enrobée d'une enveloppe concentrique, de rayon b , décrivant la matrice, de telle sorte que le volume de fraction de particules est égale à $(a / b)^3$ [78]. Leur distribution spatiale est aléatoire et leur diamètre peut atteindre des valeurs infiniment petites, permettant ainsi d'occuper tout l'espace comme présenté sur la Figure IV-13.

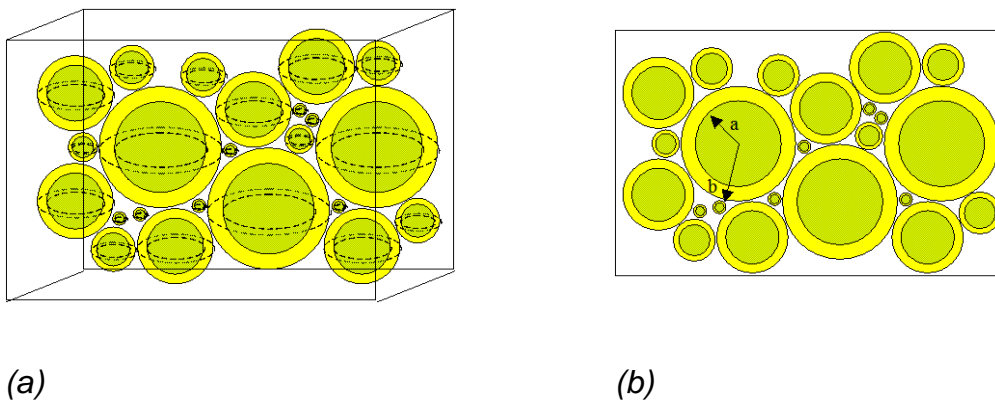


Figure IV-13 : Schéma de l'assemblage des sphères composites proposé par Hashin et Shtrikman. (a) vue dans l'espace, (b) vue dans le plan

La température est supposée uniforme dans chaque inclusion. En outre, le modèle d'Hashin et Shtrikman suppose que l'inclusion ne perturbe pas le champ de température. Ce modèle donne des limites inférieures et supérieures de la conductivité thermique effective plus restrictives que les modèles de Voigt et Reuss.

Le modèle de percolation [79] décrit la transmission d'informations entre deux points d'un système. Dans le cas d'un matériau poreux, la percolation représente la pénétration des pores entre les deux faces du matériau (Figure IV-14). Bruggeman, en 1935, donne une équation pour le calcul de la conductivité thermique effective d'un matériau à deux phases en tenant compte de phases interconnectées [80].

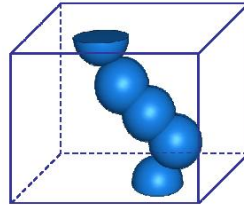


Figure IV-14: Modèle analytique de percolation [80]

Le détail du calcul des conductivités thermiques apparentes selon chacun des modèles est présenté dans le Tableau IV-4.

Modèles analytiques		λ apparente
Série		$\lambda_{apparente} = v_1 \lambda_1 + v_2 \lambda_2$
Parallèle		$\frac{1}{\lambda_{apparente}} = \frac{v_1}{\lambda_1} + \frac{v_2}{\lambda_2}$
Hashin et Shtrikman	Borne inférieure (HS-)	$\lambda_{apparente} = \lambda_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{v_1}{3\lambda_1}}$
	Borne supérieure (HS+)	$\lambda_{apparente} = \lambda_2 + \frac{v_2}{\frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{v_2}{3\lambda_2}}$
Percolation (Landauer)	$\lambda_{apparente} = \frac{1}{4} \left[\lambda_2 (3v_2 - 1) + \lambda_1 (3v_1 - 1) + \left(\{ \lambda_2 (3v_2 - 1) + \lambda_1 (3v_1 - 1) \}^2 + 8\lambda_1 \lambda_2 \right)^{1/2} \right]$	

Tableau IV-4: Calcul des conductivités thermiques effectives selon différents modèles analytiques

Avec λ_1 et λ_2 les conductivités de la phase solide et de la phase poreuse et v_1 et v_2 leur fraction volumique.

Quel que soit le modèle analytique choisi, il est difficile d'en trouver un seul capable de décrire correctement la conductivité thermique des faibles teneurs aux hautes teneurs en charges. Ainsi, un modèle d'éléments finis peut être intéressant pour résoudre ce problème.

I-4-2 Modèle numérique

Des modèles numériques basés sur la méthode des éléments finis (FEM) ont été effectuées pour étudier la conductivité thermique effective en fonction du volume d'additifs. Les modèles ont été développés dans AbaqusTM.

L'approche numérique est complémentaire avec celle proposée par Grandjean et al [81] sur des céramiques poreuses avec une fraction volumique de pores inférieure à 30%. On est sous le seuil de percolation car les courbes sont toujours linéaires.

Le modèle numérique, développé sous Abaqus, décrit le matériau sollicité comme l'assemblage d'un cube contenant en son centre une cavité sphérique (matrice) et d'une sphère traduisant la teneur en porosité ou en seconde phase du matériau considéré (inclusion).

Seul un quart de la géométrie est modélisée compte tenu de la symétrie du modèle présenté sur la figure IV-16. Le maillage est réalisé à partir de tétraèdres avec interpolation quadratique pour garantir la bonne description des courbures de la cavité matricielle et de la porosité sphérique (Figure IV-15).

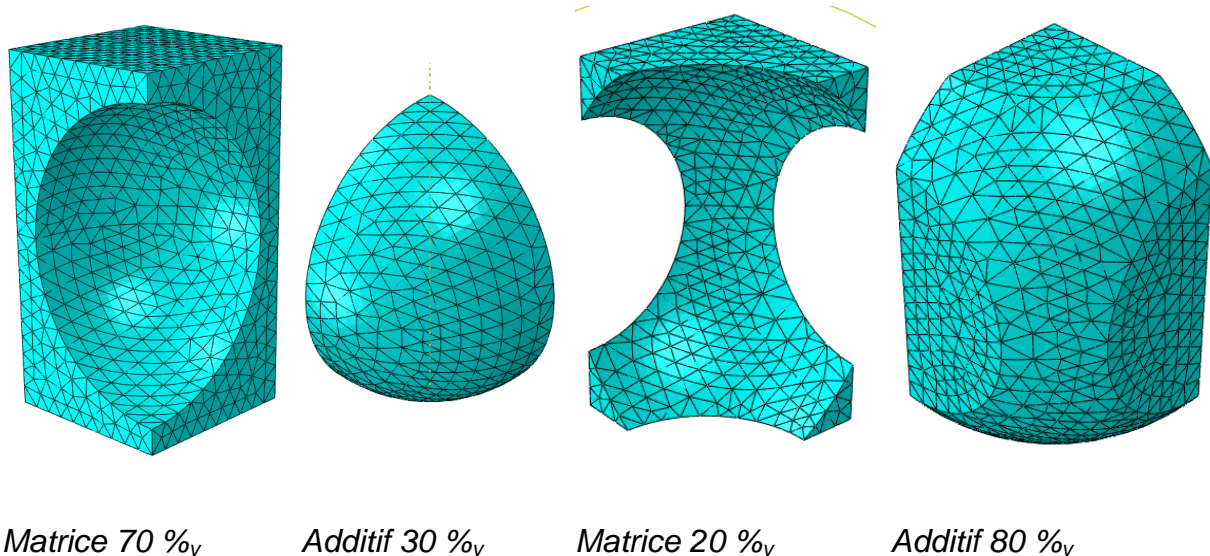


Figure IV-15 : Exemple de maillage pour des modèles numériques faiblement poreux et fortement poreux

La mesure de la conductivité thermique est réalisée en simulant l'essai de la plaque chaude (Figure IV-16).

La température initiale de l'échantillon est fixée à 20°C. Un flux thermique (Φ) est appliqué sur la surface supérieure de l'échantillon alors que la surface inférieure est maintenue à 20°C (T_1) tout au long de la simulation.

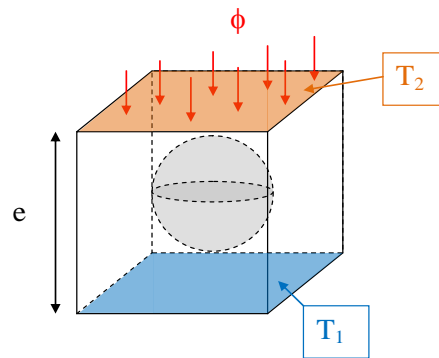


Figure IV-16 : Description de la modélisation réalisée pour calculer la conductivité thermique effective

La conductivité thermique effective a été calculée à partir du flux thermique moyen à travers la limite inférieure en utilisant la loi de Fourier Equation IV-6.

$$\varphi = -\lambda \frac{\Delta T}{e}$$

Equation IV-6

I-4-3 Résultats et discussion

I-4-3-1 Effet de la porosité sur la conductivité thermique de la matrice

Il est bien connu que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation du taux de porosité. En effet, l'air présent dans les pores est un excellent isolant thermique [81] ce qui permet d'améliorer le comportement d'isolant thermique du composite. Ainsi, dans les modèles analytiques et numériques, les propriétés thermiques de l'air sont utilisées pour le volume poreux. Les propriétés thermiques utilisées pour les modèles sont décrits dans le tableau IV-5.

	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)
Matrice dense [14]	1,53	1057	1270
Pores [14]	0,0262	1005	1,18

Tableau IV-5 : Propriétés thermiques de la matrice et des pores

Les résultats des modèles analytiques et numériques sont comparés (Figure IV-17) avec les valeurs expérimentales à partir d'un travail précédent [82]. Un seul taux de porosité (environ 42%) est mesuré par disque chaud.

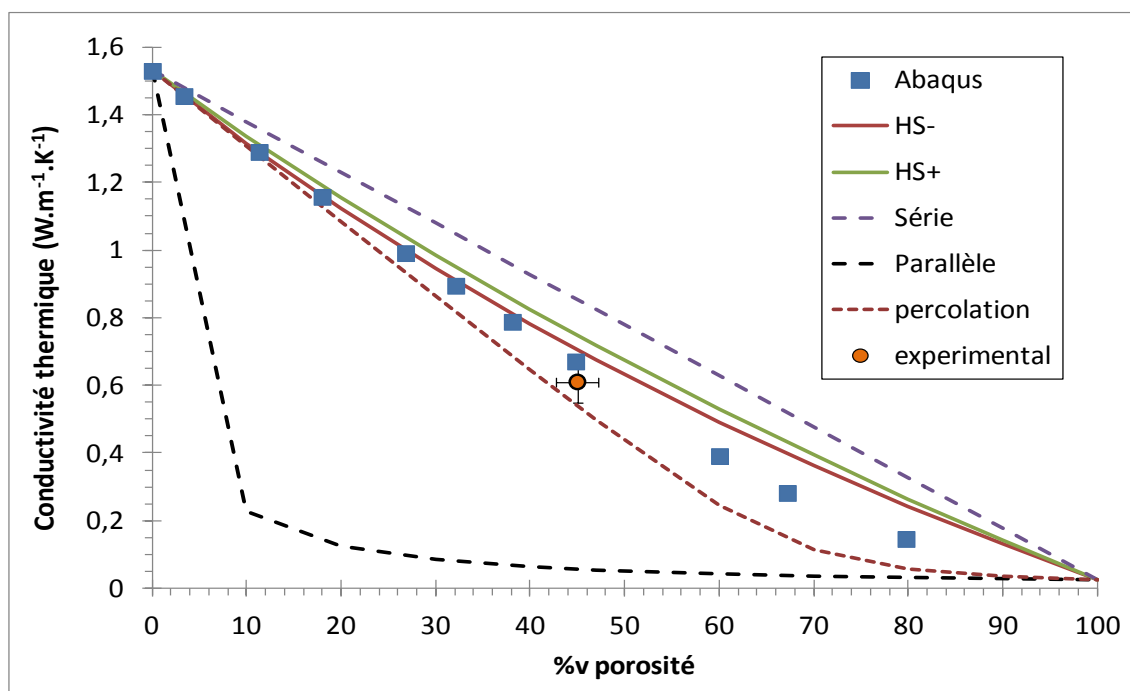


Figure IV-17: Évolution de la conductivité thermique de la matrice en fonction de sa porosité et sans aucuns additifs selon différents modèles

Comme prévu dans la littérature [82], le modèle de percolation est le plus appropriée pour décrire la conductivité thermique du composite de plâtre. Le modèle de percolation est légèrement plus faible que les valeurs expérimentales. Les résultats du modèle numérique sont légèrement supérieurs aux valeurs expérimentales. Avec l'ajout des additifs perlite, vermiculite ou ciment, le taux de porosité de la matrice sera modifié. Une augmentation est généralement observée avec l'augmentation du taux d'additif.

La Figure IV-17 sera utilisée dans la suite de l'étude pour déterminer la conductivité thermique de la matrice de plâtre par rapport au taux de porosité du composite additif / plâtre [83-84].

I-4-3-2 Effet de l'ajout de ciment sur la conductivité thermique de la matrice

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la quantité de ciment ajoutée est présentée sur la figure IV-18.

Auparavant, il a été montré que l'addition de ciment ne modifiait pas le taux de porosité dans le matériau composite ($\approx 41\%$, Figure IV-10). La porosité du composite influe sur les propriétés thermiques de la matrice. Les résultats numériques et analytiques sont confrontés avec les valeurs expérimentales de la figure IV-10. Selon la Figure IV-18, tous les modèles ont tendance à converger vers la même solution.

Comme prévu, le ciment ne change pas la conductivité thermique du matériau composite

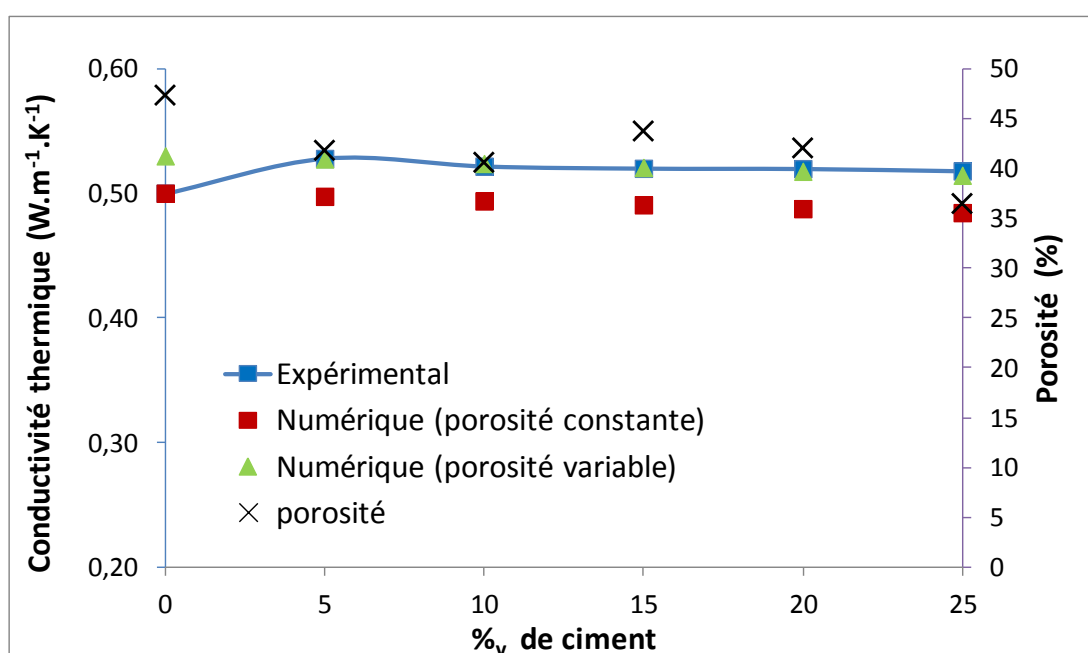


Figure IV-18 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la quantité de ciment ajoutée au plâtre

Les estimations numériques sont effectuées dans deux cas différents. Dans le premier cas la porosité est considérée comme constante et dans le second la porosité varie en fonction de la quantité de charges introduites.

Le modèle numérique à porosité variable présente une bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

La conductivité reste constante quelle que soit la quantité de ciment ajoutée. Cela s'explique par le fait que le ciment et le sulfate de calcium ont des conductivités thermiques semblables à 12% près :

$$\lambda \text{ sulfate de calcium} = 0,50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\lambda \text{ ciment} = 0,44 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

I-4-3-3 Effet de l'ajout de vermiculite sur la conductivité thermique

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la quantité de vermiculite ajoutée est présentée sur la figure IV-19.

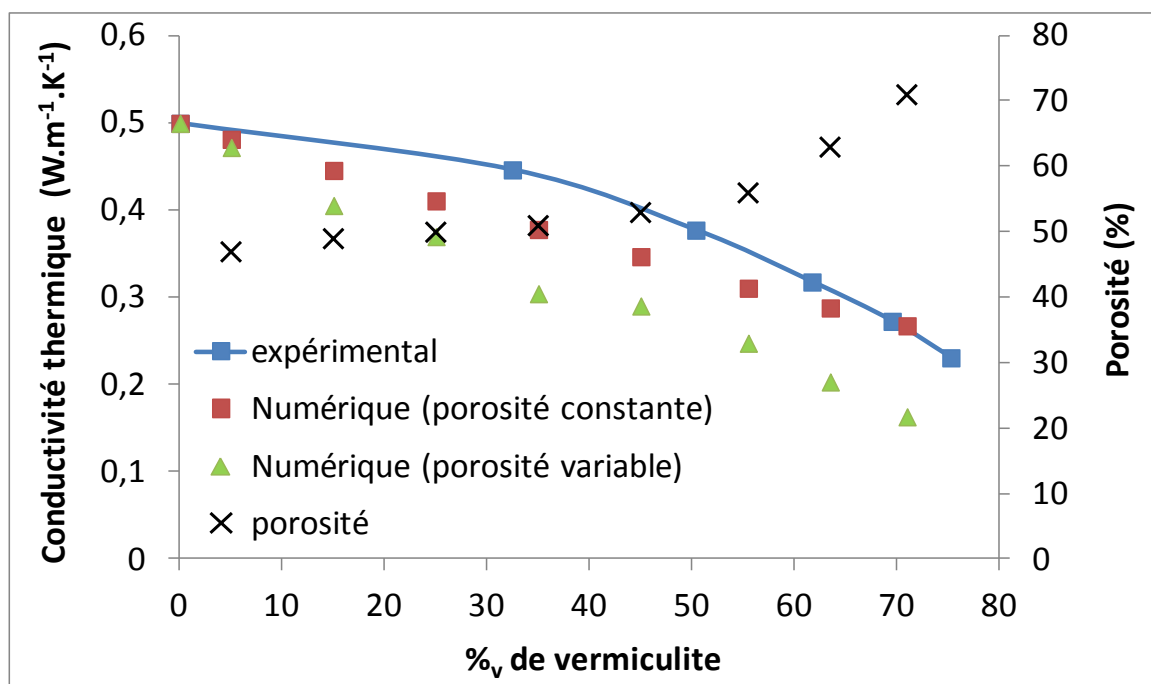


Figure IV-19 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la quantité de vermiculite ajoutée au plâtre

Comme prévu [85], l'ajout de vermiculite améliore les propriétés d'isolant thermique du composite. De plus, le taux de porosité augmente fortement avec le taux de vermiculite. Les résultats expérimentaux montrent une évolution non linéaire de la conductivité thermique (figure IV-19). Dans ce cas, le modèle numérique, où la porosité est constante quel que soit le taux de vermiculite décrit une diminution linéaire. Il peut être utilisé pour bien décrire la conductivité thermique du composite plâtre / vermiculite. Le deuxième modèle qui tient compte de la porosité, décrit mieux l'évolution avec la teneur en vermiculite, mais sous-estime d'environ 30% la conductivité.

Cet écart peut s'expliquer par :

- *Un modèle numérique trop simple:* Cette description numérique du composite a déjà été utilisée pour les matériaux bi-phasés similaires et à couler les propriétés thermiques [86]. Les résultats obtenus montrent un bon accord avec les mesures expérimentales et des modèles analytiques [86].
- *Un phénomène inattendu :* Au cours du processus d'élaboration du composite, l'ajout de vermiculite induit une quantité d'eau ajoutée plus importante et donc un ratio eau/plâtre plus grand. Il est possible qu'une eau résiduelle subsiste à cause d'une période de séchage trop courte. Cette augmentation peut être expliquée par la présence de molécules d'eau confinées entre les couches de vermiculite [87-88]. En effet, la conductivité thermique de l'eau ($\lambda = 0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [80]) est supérieure à celle de chacun des constituants et va augmenter la conductivité thermique globale.

I-4-3-4 Effet de l'ajout de perlite sur la conductivité thermique

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la quantité de perlite ajoutée est présentée sur la figure IV-20.

L'addition de perlite dans la matrice de plâtre permet une diminution de la conductivité thermique du composite similaire à l'ajout de vermiculite.

Les résultats expérimentaux montrent que jusqu'à 60 % en volume de perlite, la diminution de la conductivité thermique suit un comportement linéaire (Figure IV-20). Les résultats des modèles numériques sont inférieurs aux valeurs expérimentales. Cet écart est plus important pour la perlite que pour les autres charges. Cet écart peut s'expliquer par le fait que la perlite nécessite plus d'eau lors du gâchage que la vermiculite ou le ciment (figures IV-1 et IV-2). Il y a donc plus d'eau résiduelle qui induit une conductivité globale plus importante que ne prévoit le modèle [89].

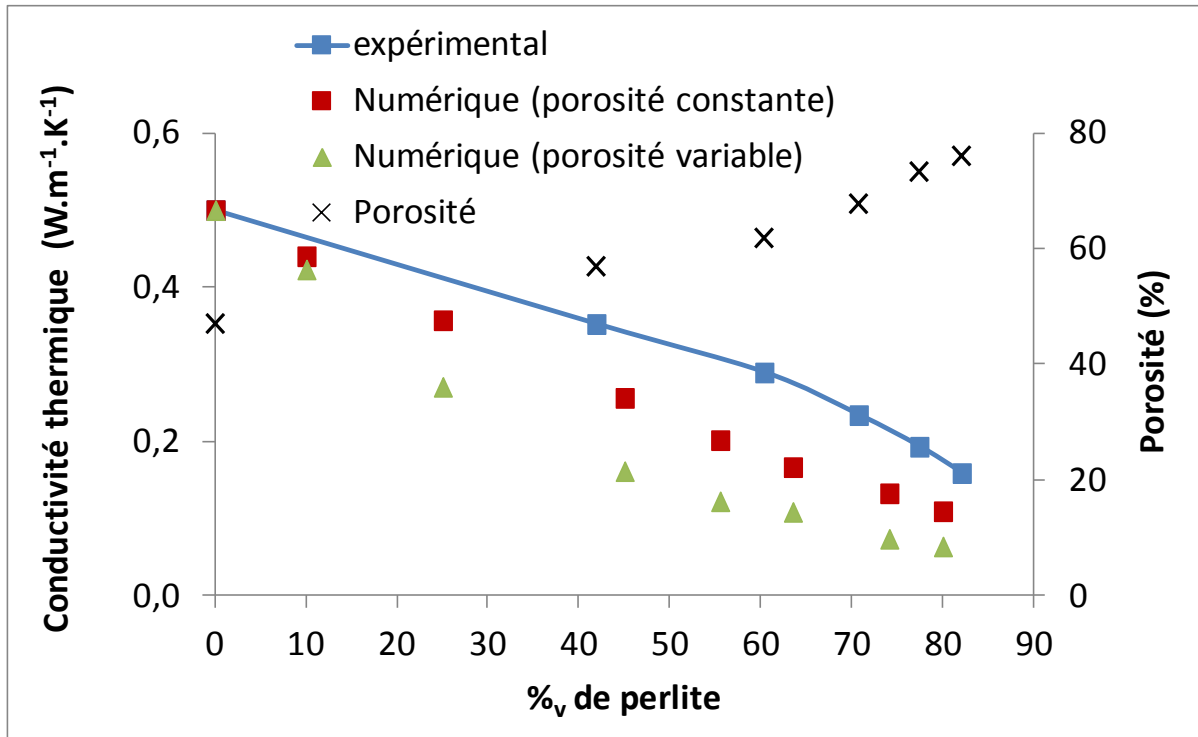


Figure IV-20: Evolution de la conductivité thermique en fonction de la quantité de perlite ajoutée au plâtre

Nous avons pu observer que la vermiculite et la perlite étaient de meilleurs isolants thermiques que le ciment.

Afin de confirmer que ceci est dû à la porosité induite par ces charges et non à leur nature nous allons nous affranchir de la porosité et déterminer la conductivité thermique qu'aurait le matériau dépourvu de porosité grâce au modèle de Landauer [77] [90]. Landauer donne en 1952 une expression permettant de calculer la conductivité effective de matériaux constitués d'un mélange de phases continues. Il fait l'hypothèse que le matériau peut être divisé en régions de phase 1 et 2 de tailles

similaires et de natures différentes. Chacune de ces zones, est entourée de manière non préférentielle par des régions de phase 1 et 2 en respect des fractions volumiques de chacune d'elles comme le montre la Figure IV-21.

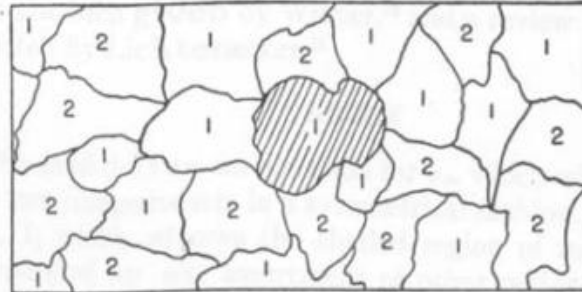


Figure IV-21: Représentation selon Landauer du partage en région de phases 1 et 2 du matériau.

Landauer considère le matériau comme biphasé : une phase solide et une phase poreuse de conductivités thermiques respectives λ_s et λ_p représentées chacune par leur fraction volumique respective x_s et x_p . En assimilant la conductivité thermique effective calculée par Landauer à la conductivité thermique mesurée expérimentalement (λ_{exp}) pour chaque échantillon on peut extraire de l'équation de Landauer la conductivité thermique λ_s de la phase solide selon l'Equation IV-7

$$\lambda_s = \frac{2\lambda_{\text{exp}}^2 - \lambda_p \lambda_{\text{exp}} (3x_p - 1)}{\lambda_p + \lambda_{\text{exp}} (3x_s - 1)}$$

Équation IV-7

Le modèle de Landauer permet en fait d'extrapoler la conductivité thermique qu'aurait le matériau sans porosité. Les valeurs de conductivité extrapolées d'après le modèle de Landauer sont comparées aux valeurs expérimentales prenant en compte la porosité dans le Tableau IV-6.

Echantillon	Porosité (%)	Conductivité expérimentale λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Conductivité extrapolée pour un matériau 100% dense λ_s (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Dihydrate	47	0,50	1,56
Ciment	39	0,45	0,99
PP5	57	0,35	1,87
PP10	62	0,29	-
PP15	68	0,23	-
PP20	73	0,19	-
PP25	76	0,16	-
PV5	51	0,45	1,64
PV10	55	0,38	1,76
PV15	61	0,32	-
PV20	69	0,27	-
PV25	74	0,23	-
PC5	42	0,53	1,32
PC10	41	0,52	1,25
PC15	44	0,48	1,28
PC20	42	0,52	1,31
PC25	36	0,52	1,08

Tableau IV-3: Comparaison entre les conductivités thermiques extrapolées pour le matériau 100 % dense et les valeurs expérimentales mesurées sur le matériau poreux

Le modèle de Landauer atteint ses limites pour les matériaux présentant une porosité supérieure à 60 %, c'est pourquoi les valeurs obtenues pour des porosités supérieures à 60 % ne sont pas présentées, c'est-à-dire au delà de 10%_m de vermiculite et de perlite. D'après les conductivités thermiques obtenues selon ce modèle, le ciment et la vermiculite ne modifieraient pas la conductivité de la matrice dans le cas d'un matériau 100 % dense. Concernant l'effet de la perlite sur la conductivité thermique d'un matériau 100 % dense, il est difficile de conclure d'après le peu de valeur dont nous disposons.

On observe cependant que les conductivités en fonction de la quantité de charges sont constantes. C'est donc bien la porosité induite par les charges (leurs natures ou la quantité d'eau qu'elles nécessitent) qui influe sur l'évolution de la conductivité et non la nature de la charge.

Cependant la porosité a tendance à diminuer la tenue mécanique du matériau. C'est là tout l'enjeu de ce travail qui consiste à déterminer les quantités de renforts qui permettront d'assurer à la fois des qualités d'isolant thermique et une tenue mécanique suffisante pour assurer l'intégrité de la structure

II- Propriétés mécaniques

II-1 Préparation des échantillons

Les mesures de module d'Young sont réalisées sur les échantillons dont les compositions sont données dans le Tableau III-4.

Les échantillons sont préparés selon le protocole présenté dans la partie I-1.

II-2 Influence des charges sur le retrait en fonction de la nature et de la quantité de charges ajoutées au sulfate de calcium semihydraté

Le dilatomètre permet de mesurer de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Les mesures ont été effectuées dans les trois directions et on obtient toujours le même coefficient de dilatation, le matériau est donc isotrope.

Nous avons étudié le comportement de la matrice en fonction de la nature des différentes charges, vermiculite, perlite et ciment. Ainsi nous pourrions appréhender le comportement du matériau et mesurer son coefficient de dilatation lorsqu'il est soumis à des hautes températures. Lors de nos travaux nous avons utilisé un dilatomètre Setaram. Tous les échantillons étudiés suivront la même procédure c'est-à-dire un chauffage de 25°C à 1200 °C à une vitesse de 10 K/min puis un palier à 1200 °C pendant 1 heure.

Le retrait de la matrice plâtre en fonction de la température a été étudié dans la chapitre III. Le coefficient de dilatation déterminé est de $3,1.10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

II-2-1 Influence de la teneur en vermiculite sur le retrait

Les essais suivants sont effectués sur des échantillons contenant de 5 à 25%_m de vermiculite dans du sulfate de calcium dihydraté par tranche de 5%_m de vermiculite. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-22.

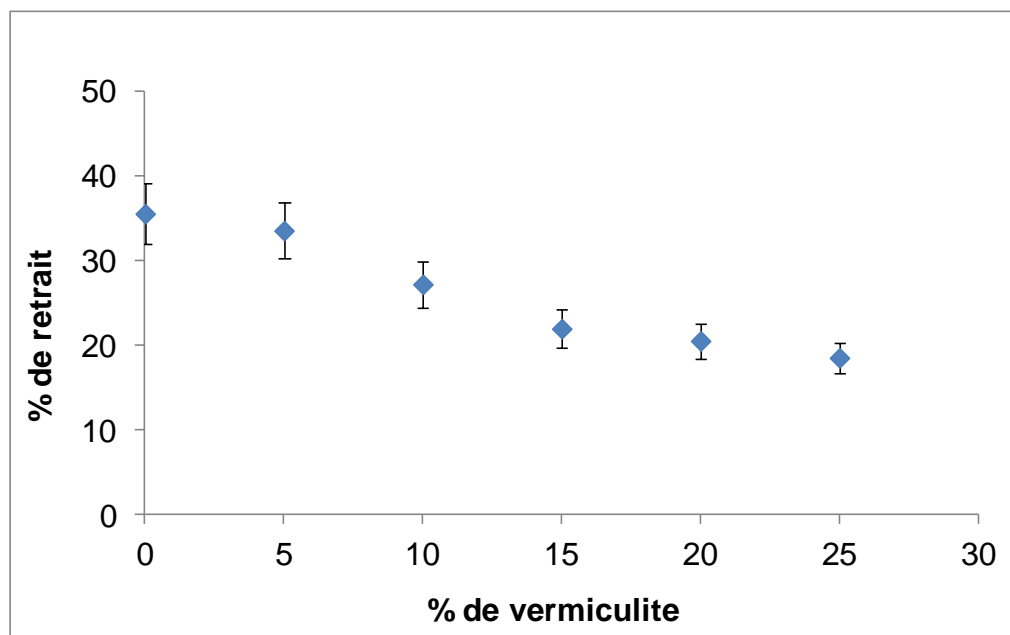


Figure IV-22 : Évolution du retrait en fonction de la teneur en vermiculite

La figure IV-22 met en évidence que le retrait diminue avec l'augmentation du taux de vermiculite dans le composite.

Ceci peut s'expliquer par la structure en feuillet de la vermiculite (photo IV-1) qui d'une part ne piège pas l'air au cours du chauffage, et d'autre part diminue le retrait de par sa forme partiellement exfoliée [91].

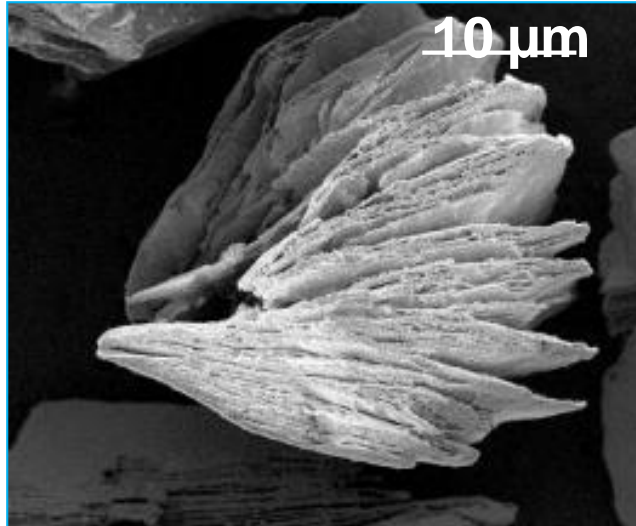


Photo IV-1 : Photo MEB de la vermiculite

II-2-2 Influence de la teneur en perlite

Les essais suivants sont effectués sur des échantillons contenant de 5 à 25%_m de perlite. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-23.

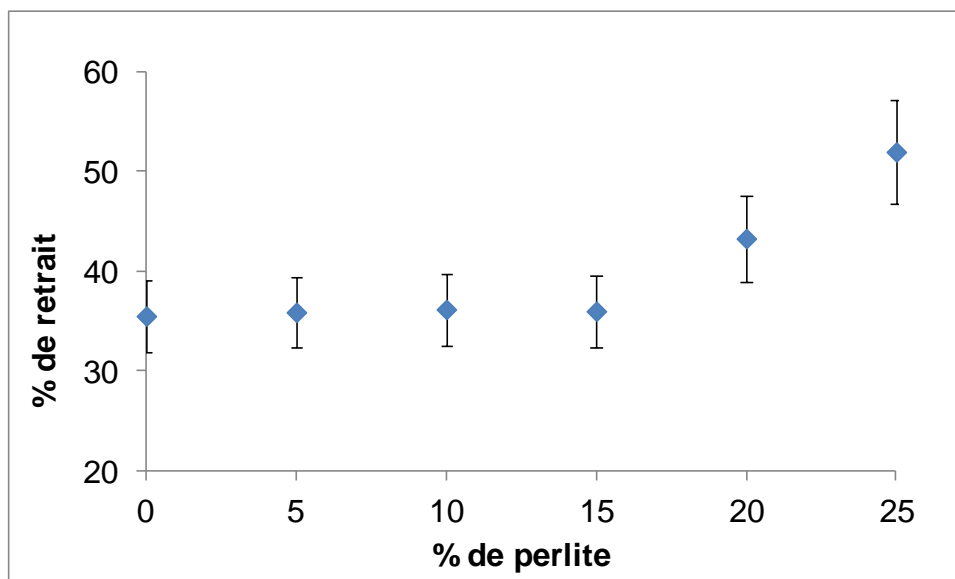


Figure IV-23 : Évolution du retrait en fonction de la teneur en perlite

La figure IV-23 met en évidence que jusqu' à 15%_m de perlite le retrait est constant. A partir de 20%_m de perlite le pourcentage de retrait augmente avec la teneur en perlite.

Lors d'un chauffage rapide, la perlite (Photo IV-2) se transforme en un matériau cellulaire de faible masse volumique. L'eau chimique emprisonnée dans les microsphères de perlite s'évapore lors du chauffage à des températures comprises entre 900 et 1100 °C. La vapeur qui en résulte forme des bulles dans la roche de faible viscosité, d'où sa structure mousseuse. La formation de ces bulles permet à la perlite de s'expanser de 15 à 20 fois son volume d'origine [92]. Donc plus il y aura de perlite et plus le retrait sera important.

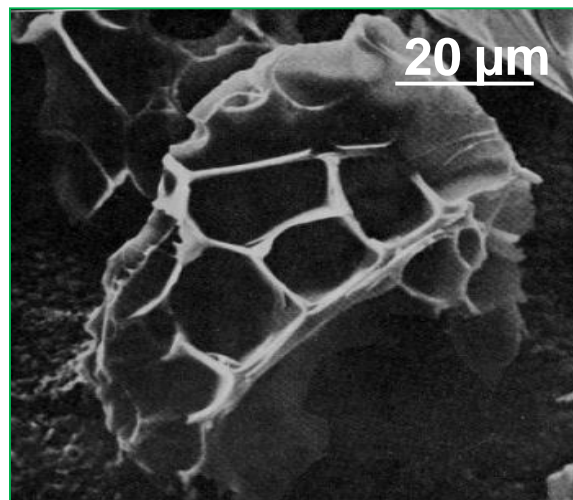


Photo IV-2 : Photo MEB de la perlite

II-2-3 Influence de la teneur en ciment

Les essais suivants sont effectués sur des échantillons contenant de 5 à 25%_m de ciment. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-24.

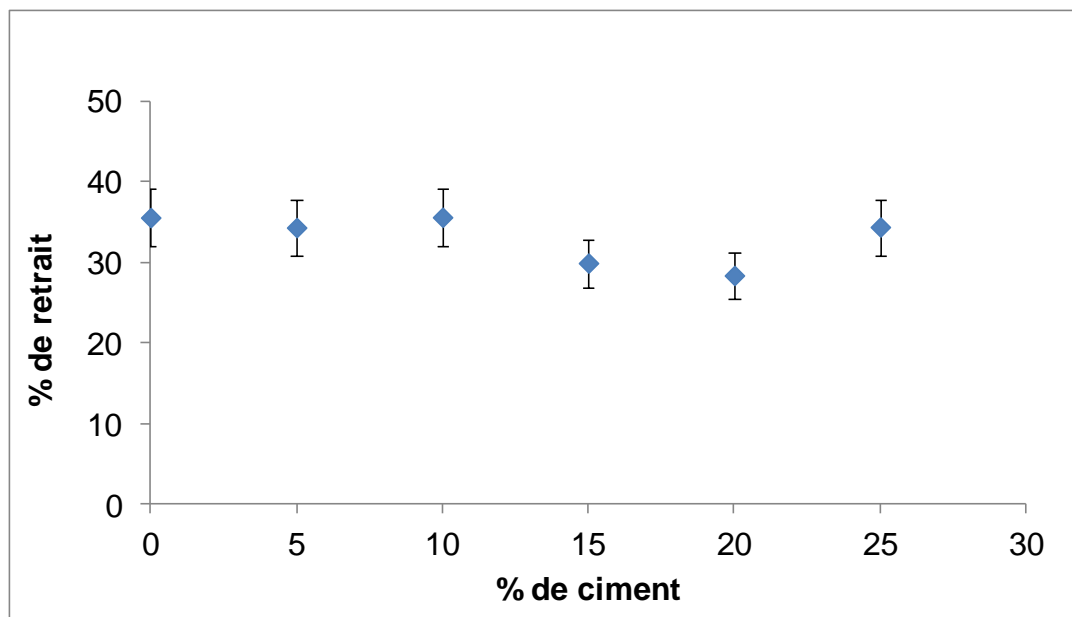


Figure IV-24 : Évolution du retrait en fonction de la teneur en ciment

La figure IV-24 montre qu'aux incertitudes près, le retrait est le même quelle que soit la quantité de ciment ajoutée. Ceci s'explique par le fait que le coefficient de dilatation du ciment ($3,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) est similaire au coefficient de dilatation du sulfate de calcium semi hydraté ($3,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

II-3 Influence des charges sur le module d'Young

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'influence, de la nature et de la quantité des charges introduites dans la matrice, sur les propriétés mécaniques du composite formé et plus particulièrement sur le module d'Young.

II-3-1 Influence du ciment sur le module d'Young du composite

Les modules d'Young ont été calculés à partir d'essais de flexion 3 points. Pour chaque teneur, 5 à 6 échantillons ont été testés. Les points expérimentaux correspondent à la moyenne de ces valeurs. Le module d'Young du ciment est de l'ordre de 1550 MPa.

L'évolution des modules d'Young E obtenus par flexion 3 points sur les échantillons contenant 5 à 25 %_m de ciment est représentée sur la figure IV-25.

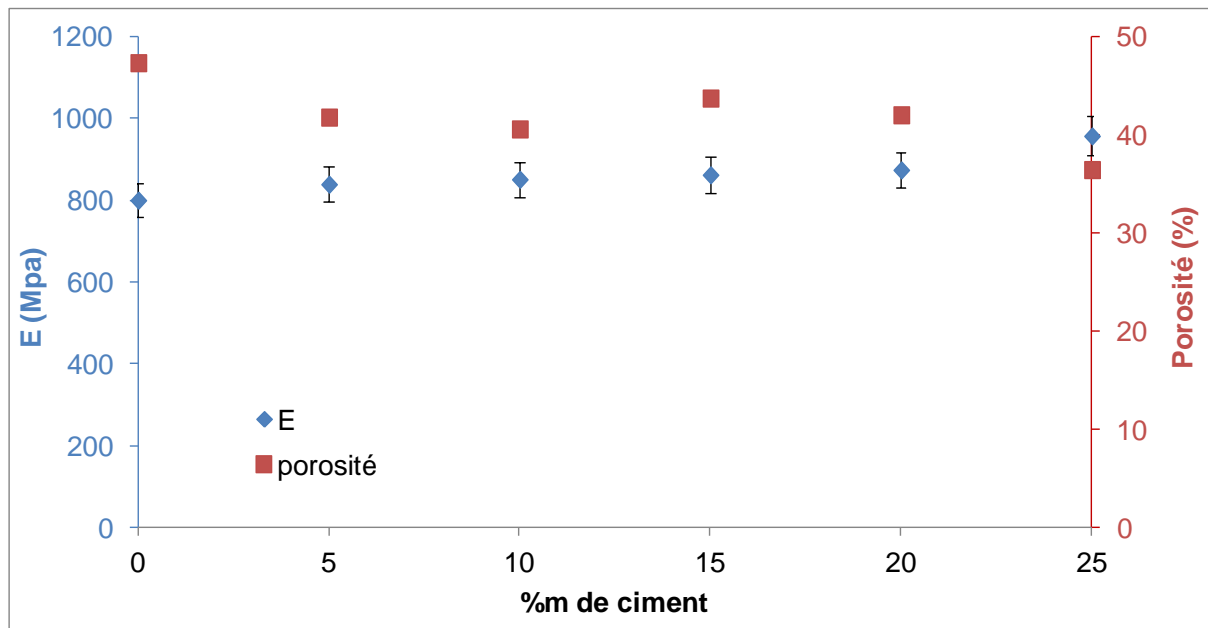


Figure IV-25 : Module d'Young du composite binaire en fonction du pourcentage massique de ciment

Comme attendu, l'ajout du ciment dans la matrice entraîne une augmentation du module d'Young du matériau composite.

Cela s'explique par le fait que le ciment seul a un module d'Young plus élevé [95] [96] que celui du sulfate de calcium dihydraté donc plus il y a de ciment dans le composite et plus le module sera élevé. On suppose que le ciment crée des liaisons avec le plâtre qui solidifie le composite. En effet le renforcement des liaisons entre grains peut s'expliquer par la réaction du ciment avec l'eau.

II-3-2 Influence de la vermiculite sur le module d'Young du composite

En ce qui concerne la vermiculite, de nombreux auteurs [108] ont mesuré une valeur du module d'Young d'environ 14 GPa sans prendre en compte le comportement anisotrope du matériau. Goodall et al. [109] ont mesuré le comportement fortement anisotrope de particules de vermiculite exfoliée, qui présentent une rigidité près de 20 fois supérieure dans le plan (19 MPa) que dans la direction traversant l'épaisseur

(1 MPa). Ils l'expliquent par l'ouverture de la structure exfoliée. Dans la suite de l'étude nous nous baserons sur les résultats de Goodall et al. et utiliserons un module d'Young de 19 MPa pour la vermiculite.

L'évolution des modules d'Young E obtenus par flexion 3 points et les taux de porosité mesurés sur les échantillons contenant 5 à 25 %_m de vermiculite est représentée sur la figure IV-26.

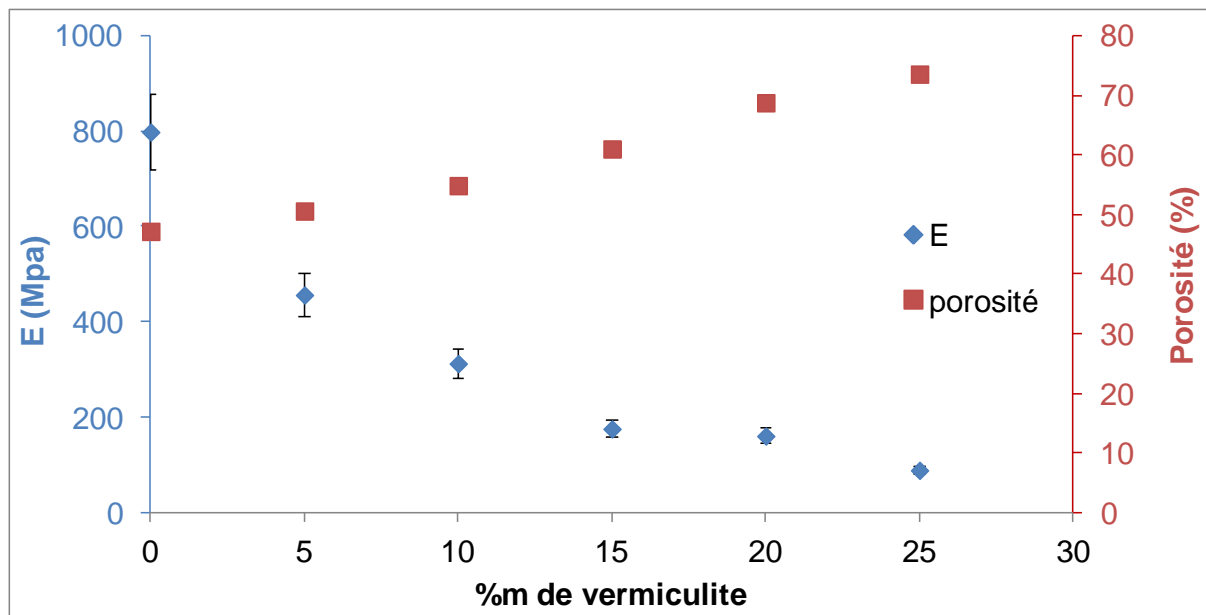


Figure IV-26 : Évolution du module d'Young et de la porosité en fonction du pourcentage massique de vermiculite ajouté à la matrice

L'ajout de la vermiculite dans la matrice entraîne une diminution du module d'Young du matériau composite. Cette décroissance des propriétés mécaniques peut être corrélée au taux de porosité croissant en fonction du pourcentage de vermiculite ajouté à la matrice. En effet, plus la quantité de vermiculite introduite est importante, plus la quantité d'eau nécessaire à la mise en œuvre est grande et plus le taux de porosité du composite est élevé ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques. La vermiculite ne réagit pas avec l'eau donc il n'y a pas de liaisons qui se créent entre la vermiculite et l'eau, ainsi les liaisons plâtre/vermiculite deviennent de plus en plus faible. En effet au niveau de la fracture on constate que la vermiculite est enrobée physiquement par le plâtre mais il n'y a pas de liaisons chimiques qui se forment.

Afin de ne pas trop altérer les propriétés mécaniques du composite chargé en vermiculite tout en conservant de bonnes propriétés isolantes, les compositions idéales se situent entre 5 et 15 %_m.

II-3-3 Influence de la perlite sur le module d'Young du composite

Le module d'Young de la perlite est de 20 MPa.

L'évolution des modules d'Young E obtenus par flexion 3 points et les taux de porosité mesurés sur les échantillons contenant 5 à 25 %_m de perlite est représentée sur la figure IV-27.

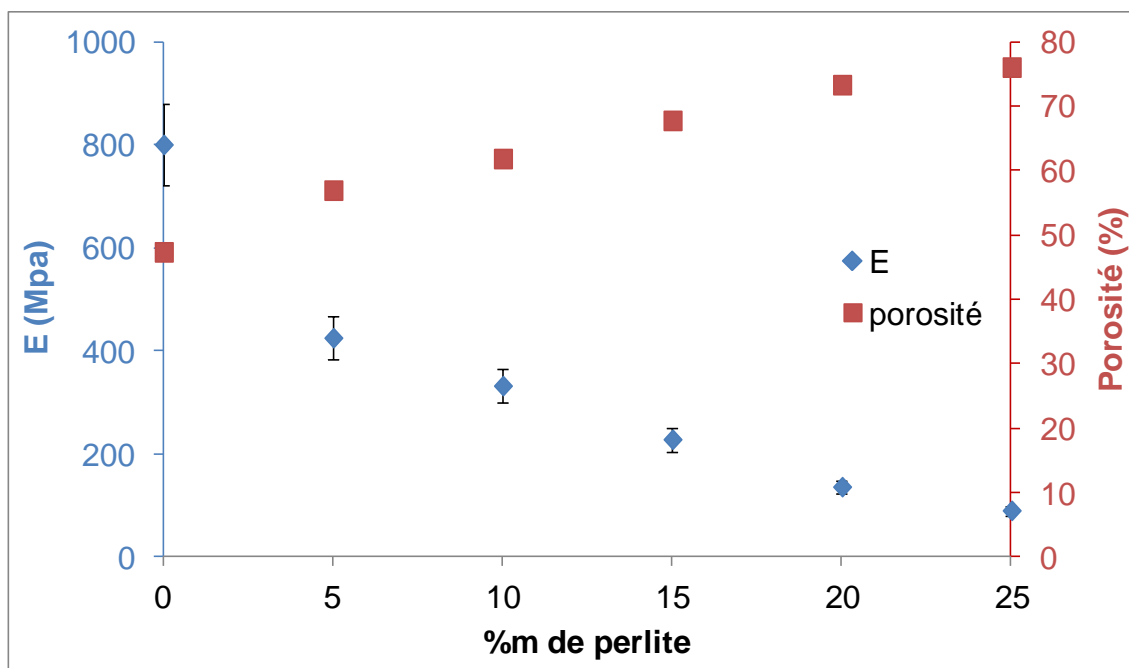


Figure IV-27 : Évolution du module d'Young et de la porosité en fonction du pourcentage massique de perlite ajouté à la matrice

L'ajout de la perlite dans la matrice entraîne une chute du module d'Young du matériau composite. Cette chute des propriétés mécaniques peut être corrélée au taux de porosité croissant en fonction du pourcentage de perlite ajouté à la matrice. En effet, plus la quantité de perlite introduite est importante, plus la quantité d'eau nécessaire à la mise en œuvre est grande et plus le taux de porosité du composite est élevé ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques. Comme pour la vermiculite, la perlite ne réagit pas avec l'eau donc il n'y a pas de liaisons qui se

créent entre la perlite et l'eau, ainsi les liaisons plâtre/ perlite deviennent de plus en plus faible. En effet au niveau de la fracture on constate que la perlite est enrobée physiquement par le plâtre mais il n'y a pas de liaisons chimiques qui se forment.

Afin de ne pas trop altérer les propriétés mécaniques du composite chargé en perlite tout en conservant de bonnes propriétés isolantes, les compositions idéales se situent entre 5 et 15 %_m de perlite.

II-4 Modélisation par éléments finis du module d'Young

II-4-1- Description du modèle numérique

La modélisation du module d'Young est réalisée en simulant un essai de traction. Deux modèles géométriques ont été développés sous Abaqus :

- Un modèle monocellulaire : 1 cellule élémentaire de 1x1x1 mm³ – Figure IV-28 (a)
- Un modèle pluricellulaire : 25 cellules élémentaires de 1x1x1 mm³ chacune – Figure IV-28 (b)

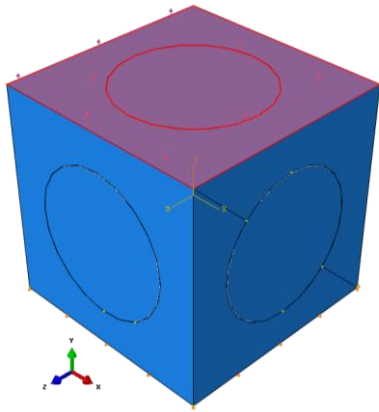
Une contrainte de traction est appliquée sur la surface supérieure de la géométrie alors que la surface inférieure est maintenue iso-statiquement. A partir de la loi de Hooke, le module d'Young apparent est calculé par la relation IV-8 :

$$E_{\text{apparent}} = \frac{\sigma l_0}{l - l_0}$$

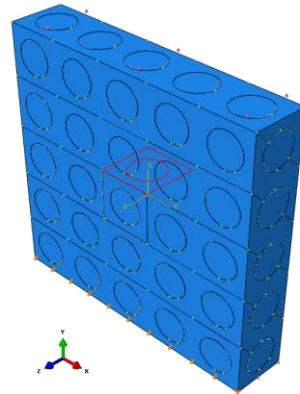
Équation IV-8

Avec l_0 : la longueur initiale de l'échantillon et l : la longueur finale de ce dernier.

Les moyennes arithmétiques des déplacements en chacun des nœuds de la surface sollicitée en traction sont calculées dans le cas du modèle unicellulaire (Figure IV-28 (a)) et sur la surface supérieure du motif central dans le cas du modèle pluricellulaires (Figure IV-28 (b)).



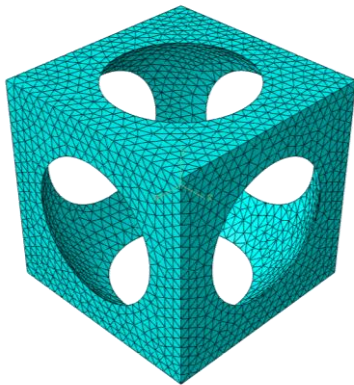
(a)



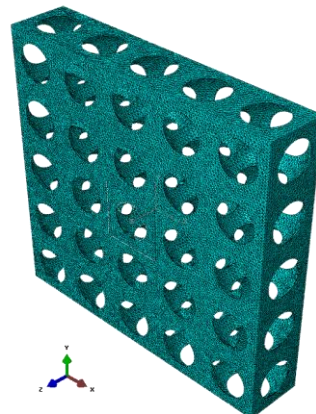
(b)

Figure IV-28 : Modèle numérique avec conditions aux limites et chargement : 1 cellule (a) et 25 cellules (b)

La Figure IV-29 montre un exemple de maillage tétraédrique avec une interpolation quadratique.



(a)



(b)

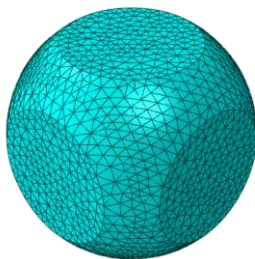


Figure IV- 29 : Maillage avec des éléments de taille moyenne de 0,05 mm - éléments tétraèdres quadratiques : 1 cellule (a) et 25 cellules (b)

De nombreux modèles analytiques, permettant de prédire les propriétés d'élasticité effectives d'un matériau biphasé à partir de celles de ses constituants, sont proposés dans la littérature. Cette richesse en modèles peut se justifier par le fait qu'aucun d'entre eux n'est universel et sont adaptés dans chaque cas à des cas particuliers. Les plus simples sont ceux proposés par Voigt [93] et Reuss [94], qui consistent à assembler en parallèle sur la borne supérieure ou en série sur la borne inférieure, les deux phases constituant le matériau. Toutefois, ces modèles ne sont que rarement utilisés, car les bornes qu'ils proposent sont généralement trop éloignées des valeurs réelles des modules d'élasticité. Un modèle bien plus performant a été proposé par Hashin et Shtrikman [95-98].

Les relations permettant de calculer le module d'élasticité à partir des modèles de Voigt, Reuss et Hashin et Shtrikman sont données dans le Tableau IV-7. Avec G^- , K^- et E^- la borne inférieure des modules de cisaillement, de compressibilité et d'Young et G^+ , K^+ et E^+ la borne supérieure de ces derniers.

Modèles analytiques	E apparent	
Voigt	$E_{apparent} = v_1 E_1 + v_2 E_2$	
Reuss	$\frac{1}{E_{apparent}} = \frac{v_1}{E_1} + \frac{v_2}{E_2}$	
Hashin et Shtrikman	$K^- = K_m + \frac{V_p}{\frac{1}{K_p - K_m} + \frac{3V_m}{3K_m + 4G_m}}$ $K^+ = K_p + \frac{V_m}{\frac{1}{K_m - K_p} + \frac{3V_p}{3K_p + 4G_p}}$ $G^- = G_m + \frac{V_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(K_m + 2G_m) \cdot V_m}{5G_m(3K_m + 4G_m)}}$ $G^+ = G_m + \frac{V_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(K_m + 2G_m) \cdot V_m}{5G_m(3K_m + 4G_m)}}$ $E^- = \frac{9K^- \cdot G^-}{3K^- + G^-}$ $E^+ = \frac{9K^+ \cdot G^+}{3K^+ + G^+}$	

Tableau IV-7: Calcul des modules d'élasticité selon les modèles : Voigt, Reuss et Hashin et Shtrikman.

Les résultats des modèles numériques développés sont confrontés aux valeurs expérimentales de module d'Young mesurées par l'essai de flexion 3 points décrit dans le paragraphe II-2. Les valeurs expérimentales de module d'Young fournies sont les moyennes obtenues sur cinq mesures par flexion 3 points. Les échantillons testés sont préparés et séchés selon le protocole décrit dans le paragraphe I-1.

II-4-2 Résultats

II-4-2-1 Effet de la porosité sur le module d'Young de la matrice

Il est bien connu que le module d'Young diminue avec l'augmentation du taux de porosité. En effet, l'air présent dans les pores diminue les propriétés mécaniques des matériaux.

Les résultats des modèles analytiques et numériques sont comparés (Figure IV-30) avec les valeurs expérimentales. Un seul taux de porosité (environ 42%) est mesuré par flexion 3 points.

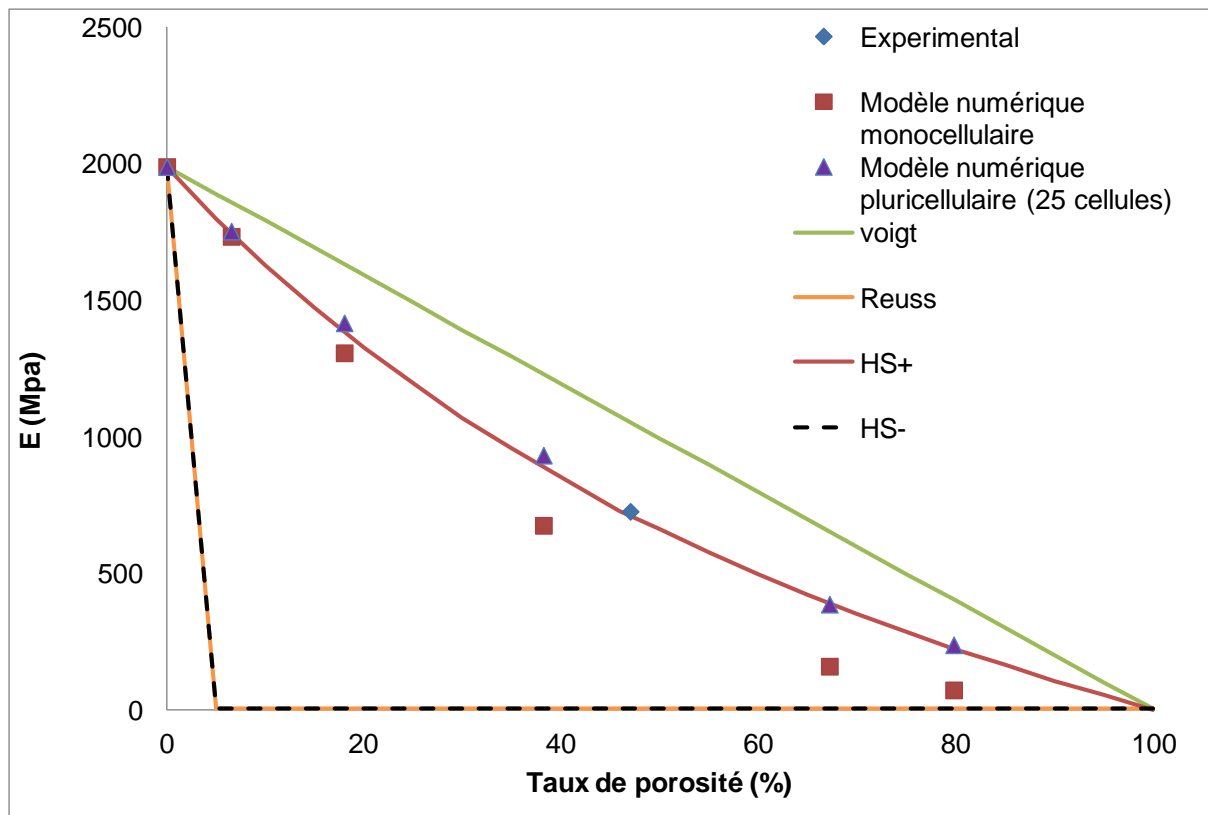


Figure IV-30 : Évolution du module d'Young en fonction du taux de porosité de la matrice.

Les calculs issus des modèles monocellulaires peuvent être envisagés pour des basses teneurs en porosité (inférieure à 20%). Au delà, il faut utiliser un modèle pluricellulaire. Le modèle unicellulaire pour des teneurs en porosité supérieures à 20% est fortement affecté par des effets de bord (ne peut plus être considéré comme V.E.R.). Dès lors le modèle à 25 cellules traduit plus fidèlement les conditions aux limites dans le matériau réel. La mesure est alors « exempt » des effets de bords.

Les résultats numériques du modèle pluricellulaire et la borne supérieure du modèle de Hashin et Shtrikman (HS+) sont en accord. Ainsi l'évolution du module d'Young du plâtre en fonction de la porosité peut être assez fidèlement décrite par ces deux modèles : analytique (HS+) et numérique (pluricellulaire).

II-4-2-2 Effet de l'ajout de ciment sur le module d'Young de la matrice

Les calculs numériques ont été réalisés à partir d'une représentation monocellulaire qui se justifie par les teneurs en ciment allant jusqu'à 30 %.

Les résultats des modèles numériques et analytiques (Figure IV-31) montrent une légère augmentation du module d'Young avec l'ajout du ciment, par ailleurs quel que soit le modèle utilisé, les valeurs de module d'Young apparent calculés sont similaires. Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues expérimentalement.

Auparavant, il a été montré que l'addition de ciment ne modifiait pas le taux de porosité dans le matériau composite ($\approx 41\%$, Figure IV-25), par conséquent l'évolution de la porosité n'est pas prise en compte dans les modèles analytiques et numériques.

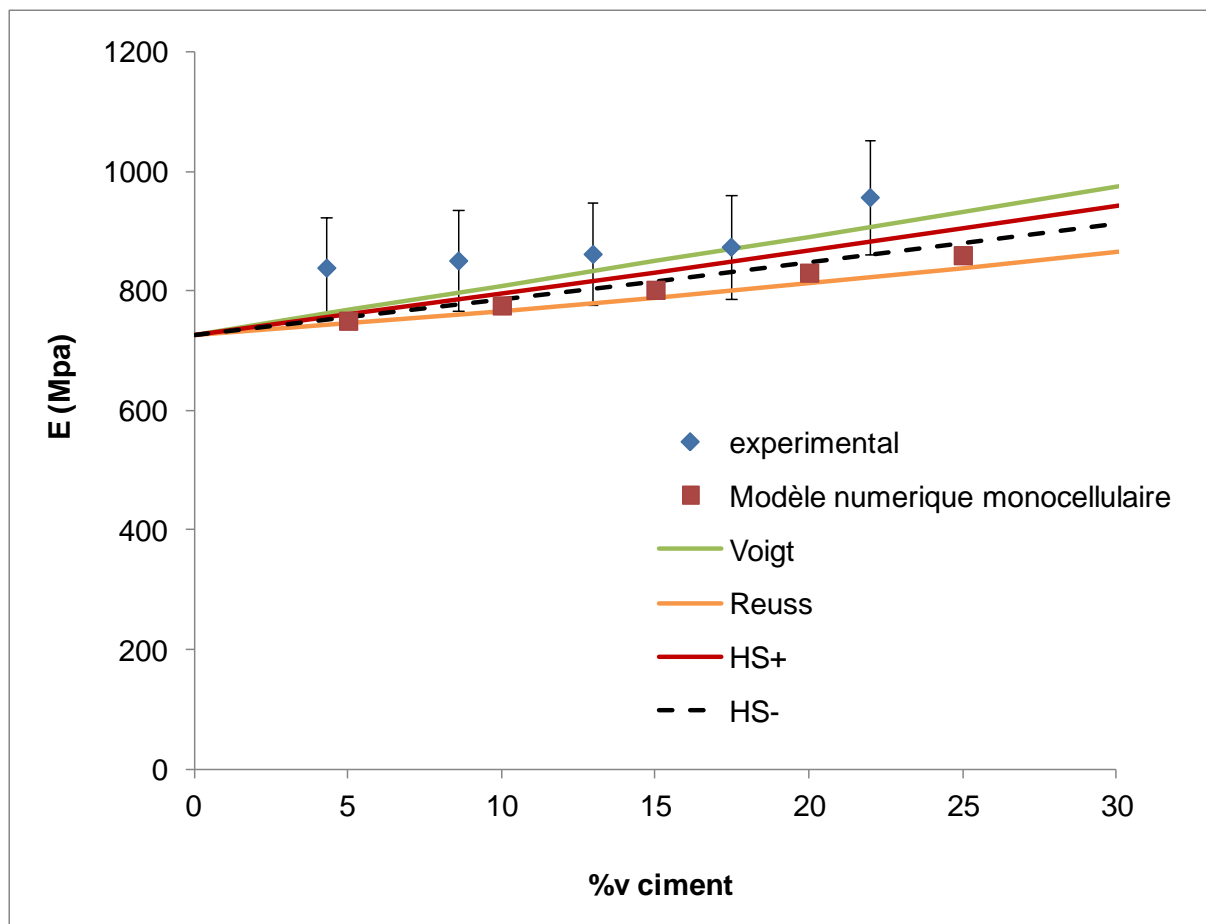


Figure IV-31 : Evolution du module d'Young en fonction de la teneur en ciment dans la matrice

La figure IV-31, permet de montrer que le modèle monocellulaire est pertinent dans le cas du ciment.

II-4-2-3 Effet de l'ajout de vermiculite sur le module d'Young de la matrice

Contrairement au cas du ciment, dans le cas de la vermiculite, les teneurs ajoutées dans la matrice seront à priori beaucoup plus importantes (au-delà de 20 %). C'est pourquoi les calculs numériques ont été réalisés à partir d'une représentation pluricellulaire où l'inclusion représente la teneur globale de vermiculite contenu dans la matrice.

Les résultats des modèles numériques et analytiques (Figure IV-32) montrent une chute du module d'Young avec l'ajout de vermiculite ($E_{\text{vermiculite}} = 19 \text{ MPa}$).

On constate qu'aucun des modèles analytique n'est capable de bien décrire l'évolution du module d'Young en fonction de l'ajout de vermiculite sur la gamme considérée.

Le modèle numérique pluricellulaire est mis en défaut pour les faibles teneurs de vermiculite mais devient plus pertinent pour les fortes teneurs. Cet écart peut être justifié par :

- La valeur du module d'Young utilisé pour la vermiculite, prise dans la littérature, ne correspond peut être pas à la valeur réelle de la vermiculite utilisée, en effet nous ne disposons pas de moyens techniques sur site afin de mesurer cette dernière.
- La porosité évolue fortement avec l'ajout de la vermiculite et mériterait une étude approfondie sur les conséquences sur la matrice, il serait donc judicieux de faire varier ce paramètre dans les modèles.

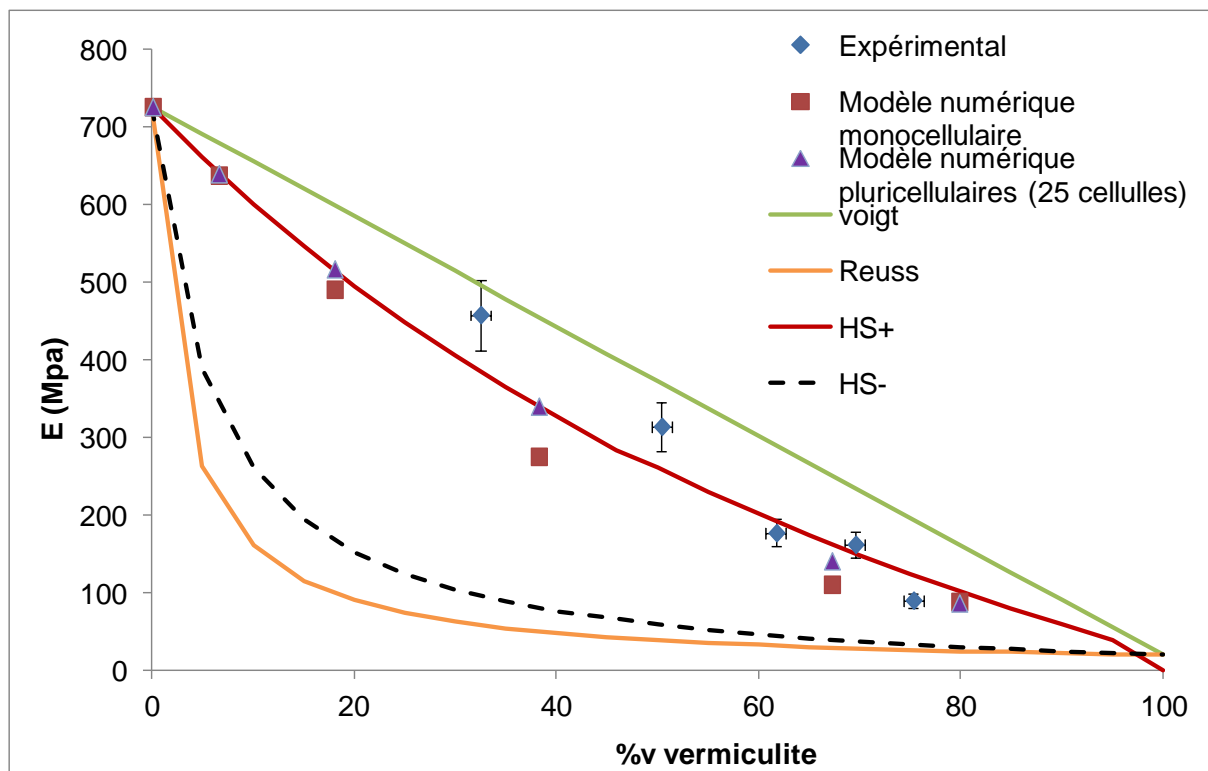


Figure IV-32 : Evolution du module d'Young en fonction de la teneur en vermiculite dans la matrice

II-4-2-4 Effet de l'ajout de perlite sur le module d'Young de la matrice

De même que pour la vermiculite, les calculs numériques ont été réalisés à partir d'une représentation pluricellulaire.

Les résultats des modèles numériques et analytiques (Figure IV-33) montrent une chute du module d'Young avec l'ajout de perlite, expliquée par la forte porosité induite cette dernière.

Comme dans le cas de la vermiculite, aucun modèle n'est capable de décrire l'évolution du module d'Young en fonction de l'ajout de perlite sur la gamme considérée.

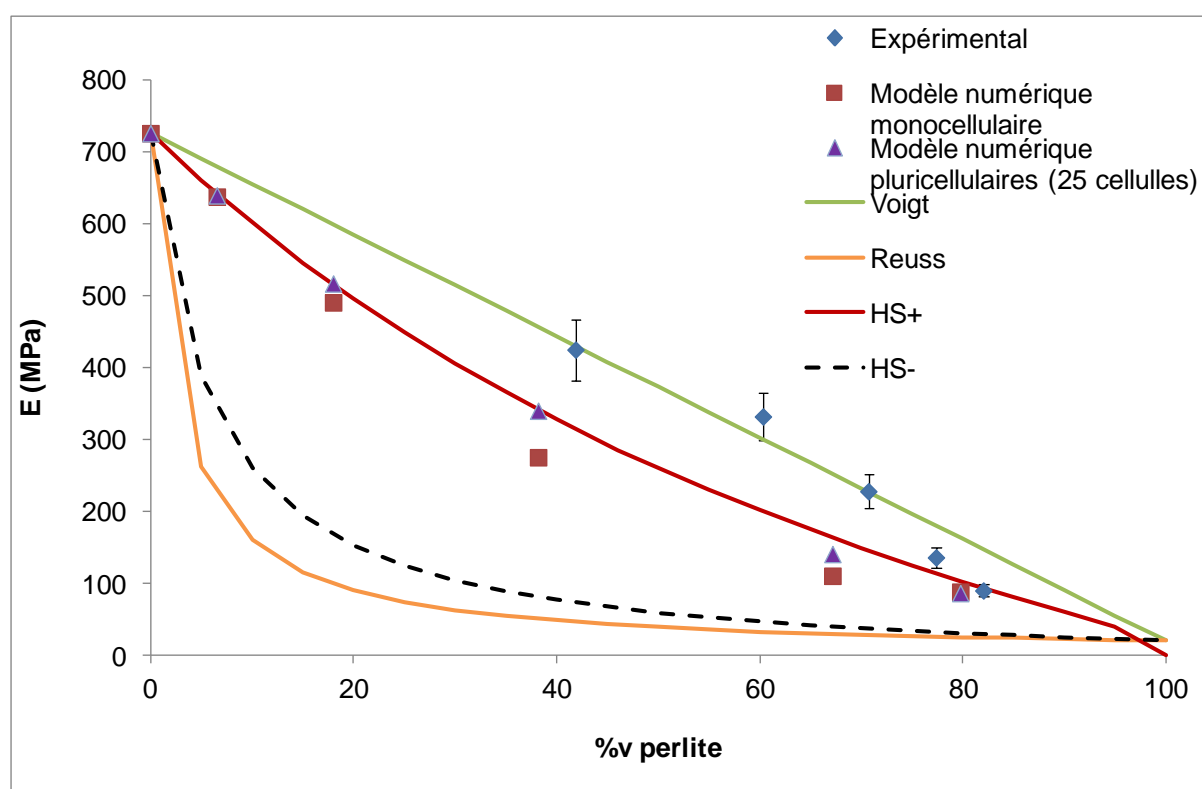


Figure IV-33 : Evolution du module d'Young en fonction de la teneur en perlite dans la matrice

Toutefois, les modèles numériques restent malgré tout intéressants car ils permettent d'obtenir rapidement avant la phase d'échantillonnage des valeurs de module d'Young et de conductivité thermique prévisible en fonction des teneurs des différents additifs. Pour les trois additifs considérés dans cette étude, ciment,

vermiculite et perlite, les modèles numériques donnent des valeurs inférieures aux valeurs obtenues expérimentalement. Donc, on sait à partir de la modélisation que les propriétés mécaniques et thermiques seront supérieures lors de la réalisation du composite. Ce dernier point justifie donc leur utilisation dans le cas d'élaboration de nouveaux matériaux hétérogènes.

III- Évolution de la conductivité électrique en fonction des charges

Les projetés mis au point auront également pour fonction de protéger les conducteurs électriques, c'est pourquoi nous devons nous assurer que ces projetés présentent la conductivité électrique la plus faible possible afin d'éviter les transferts de courant électrique.

Les mesures électriques ont été effectuées par spectroscopie d'impédance électrique. L'appareil utilisé est le SOLARTRON SI 1260 ; la réponse de chaque matériau à une stimulation par un spectre de fréquences de 1 à 106 Hertz est alors mesurée. Ces mesures sont répétées pour des températures allant de la température ambiante à 1150°C, par pas de 50°C et pour une tension de 2000 mV.

Le porte échantillon utilisé est en alumine avec des contacts en platine, il peut contenir 5 échantillons sous formes de pastilles. La cellule de mesure (Figure V.1) est placée à l'intérieur d'un tube de quartz, lui même introduit dans un four cylindrique programmable.

Les diagrammes de Nyquist expérimentaux ($X = Z'$, $Y = -Z''$) ont été modélisés à l'aide du logiciel Z-view [93].

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour le plâtre et le ciment sont présentés sur les figures IV-34 et IV-35. Les diagrammes se présentent sous forme de demi-cercle où le rayon représente la résistance électrique du matériau. La formule IV-5 suivante détermine la conductivité de chaque échantillon pour une température donnée [81] :

$$\sigma = e / RS$$

Equation IV-9

Avec σ : conductivité en S/mm

E : épaisseur de l'échantillon

R : résistance électrique du matériau

S : surface de contact de l'échantillon avec le ressort.

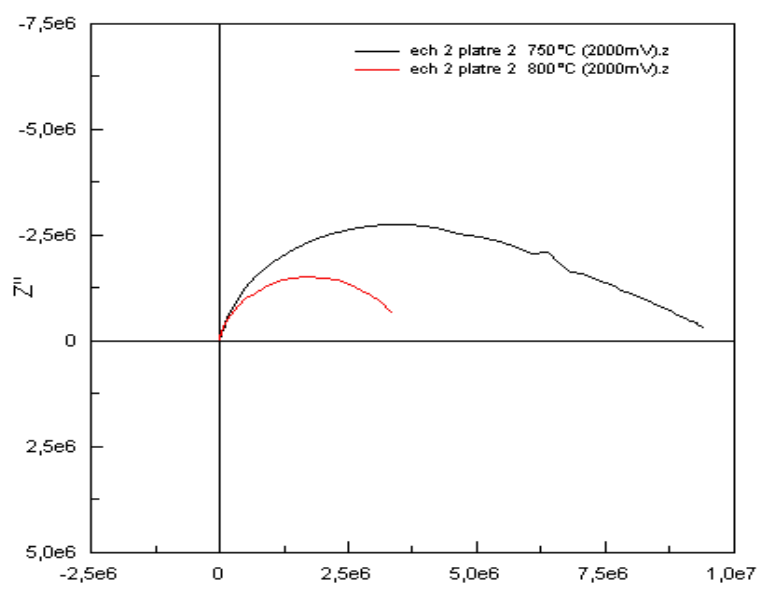


Figure IV- 34 : Diagramme de Nyquist du plâtre à différentes températures.

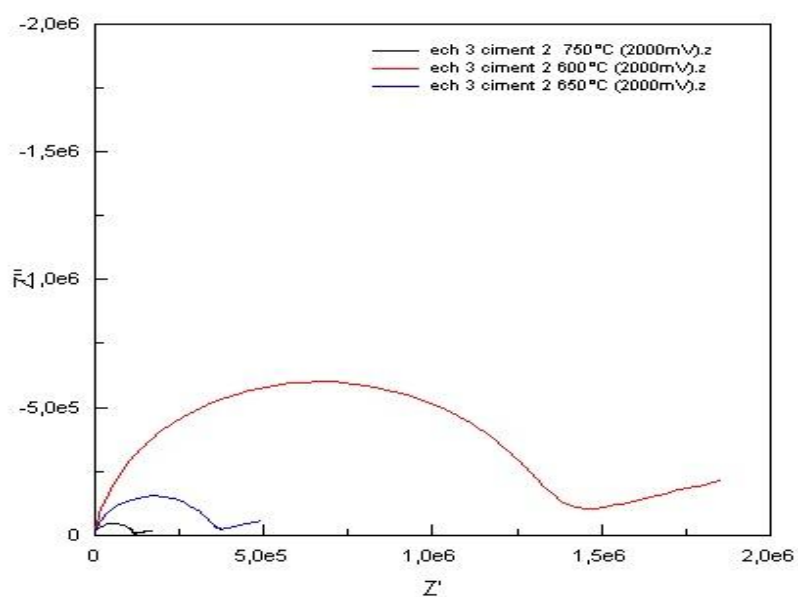


Figure IV-35 : Diagramme de Nyquist du ciment à différentes températures

La conductivité est inversement proportionnelle à la résistance, plus le cercle de Nyquist à un rayon élevé, plus la conductivité est faible. Dans les deux cas (Figure IV-34 et IV-35) on constate que plus la température augmente et plus le rayon des cercles diminue, donc plus la conductivité électrique augmente.

Les conductivités électriques du plâtre et du ciment aux températures 25 et 750 °C sont présentées dans le tableau IV-8 suivant.

Échantillon	Conductivité électrique σ (S/mm) à 25°C	Conductivité électrique σ (S/mm) à 750°C
Plâtre	62,30. 10 ⁻¹⁰	6,50. 10 ⁻⁹
Ciment	1,68. 10 ⁻¹⁰	478,00. 10 ⁻⁹

Tableau IV-4 : Conductivité électrique du plâtre et du ciment à 25 et 750 °C.

On constate qu'à 25 °C le ciment présente une conductivité électrique plus faible que le plâtre. Ce phénomène s'inverse lorsque l'on augmente la température. En effet à 750 °C la conductivité du ciment devient plus grande que celle du plâtre.

Donc on peut dire que la conductivité du plâtre a tendance à diminuer avec l'augmentation de la température, et inversement, la conductivité du ciment a tendance à augmenter avec la température.

Les mesures ont été effectuées avec des mélanges plâtre/perlite et plâtre/vermiculite avec des pourcentages de charges allant de 5 à 25 %_m. Les résultats montrent que les charges n'ont aucun effet sur la conductivité électrique. En effet, les valeurs obtenues sont les mêmes que celles obtenues pour le plâtre seul.

Le suivi de l'évolution des propriétés thermiques, mécaniques et électriques selon le type et la quantité de renforts thermiques et mécaniques sélectionnés a permis de retenir trois formulations de projetés notées G, C et C' présentées dans le tableau IV-9 suivant :

Echantillons	%m Sulfate de calcium semihydraté	%m Ciment	%m Perlite	%m Vermiculite
Projeté G	75	0	10	15
Projeté C	30	57	8	5
Projeté C'	27	50	14	9

Tableau IV-5 : Tableau récapitulatif de la composition des projetés sélectionnés

Ces compositions de projetés sont testées thermiquement à l'échelle laboratoire avec le dispositif de mesure de gradient thermique mis au point. Ce test permet d'évaluer les qualités de matériau coupe – feu 4h. Il a été pratiqué pour les trois formulations de projetés, les résultats sont présentés dans la partie IV.

IV- Caractérisation des composites mis au point

Dans cette partie nous nous intéressons aux propriétés thermiques et mécaniques des projetés mis au point. On rappelle les compositions des trois projetés retenus, pour une question pratique vis à vis du contexte industriel les compositions seront données en pourcentage volumique dans la suite :

Projeté G : 33,33 %v de plâtre, 33,33 %v de perlite et 33,33 %v de vermiculite.

Projeté C : 25 %v de plâtre, 25 %v de ciment, 25 %v de vermiculite et 25 %v de perlite.

Projeté C' : 17 %v de plâtre, 17 %v de ciment 33 %v de vermiculite et 33 %v de perlite.

IV-1 Détermination du gradient thermique

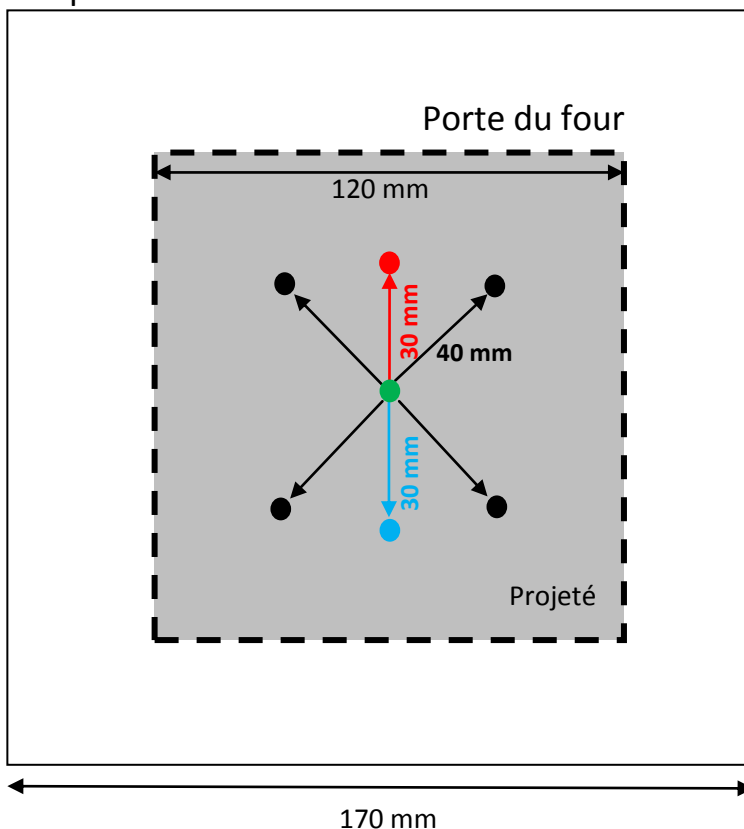
Nous souhaitons mesurer la température de nos échantillons à différentes profondeurs lorsque ceux-ci sont exposés au feu. Pour cela nous avons mis au point

un dispositif de mesure du gradient thermique dans le volume de l'échantillon. Des thermocouples coaxiaux de type K d'un mm de diamètre, sont placés à différentes profondeurs du projeté comme l'illustre la Figure IV-36. Les profondeurs sont mesurées à partir de la face exposée à la source chaude.

Dans son utilisation future, le projeté mis au point devra protéger différents supports en plâtre, acier et ciment. En effet ce projeté sera utilisé aussi bien sur des revêtements de bâtiments, sur des poutrelles en acier ou encore dans des tunnels. Nous ne nous intéresserons ici qu'à un support plâtre.

Pour représenter au mieux la réalité, le projeté est appliqué sur une plaque plâtre, la plaque enduite du projeté est ensuite placée contre l'ouverture du four. Le projeté est exposé au feu (Figure IV-37).

Plaque



● Thermocouple placé au milieu du projeté (16,5 mm de profondeur)

● Thermocouples placés en surface extérieure

● Thermocouple placé à l'interface plaque/projeté

● Thermocouple placé à la surface du projeté

Figure IV-36: Position des thermocouples et de la plaque par rapport à la porte du four vue de face

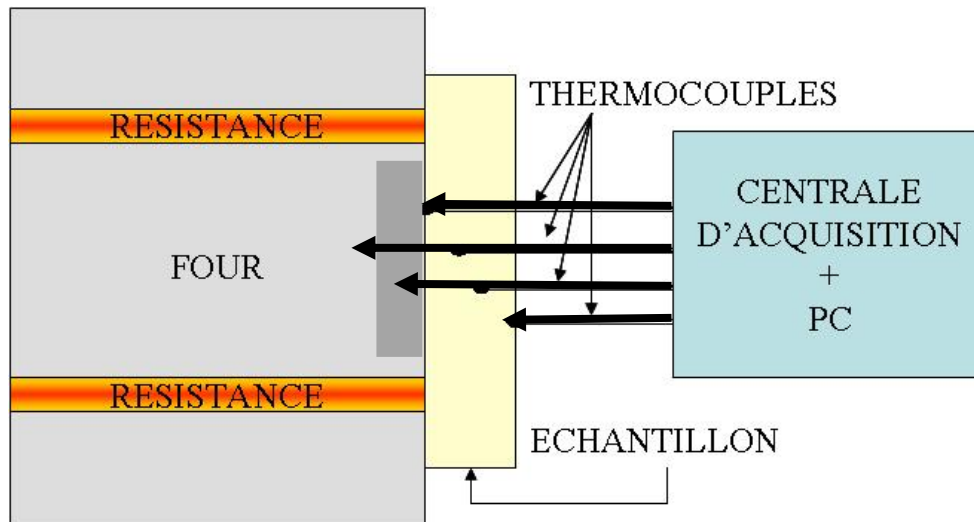


Figure IV-37: Schéma du dispositif de mesure du gradient thermique vue de profil

Les thermocouples sont reliés à un boîtier d'acquisition qui va nous permettre, grâce aux relevés de température obtenus, d'observer le profil thermique du projeté lorsque celui-ci est soumis à des sollicitations thermiques. La température de la face froide permet de juger des performances du matériau en tant que barrière thermique. Les observations visuelles de la plaque pendant le test et après le test permettent d'apprécier sa tenue thermomécanique globale. Nous suivrons également le profil thermique à l'interface entre le projeté et le substrat afin de juger des performances en tant que barrière thermique du projeté.

Comme précisé dans le cahier des charges, le projeté devra subir le cycle thermique ISO 834 4 heures (CN) Figure IV-38, et la température de la face non exposée au feu ne devra pas excéder une température moyenne de 180 °C au bout de 4 heures. La température à l'interface entre le projeté et la plaque ne devra pas excéder 380 °C.

Les essais sont effectués avec un four Carbolite que nous programmons de façon à simuler la température lue par le thermocouple placé à l'intérieur du four selon un cycle de chauffage qui se rapproche le plus possible de la courbe ISO 834 4 heures. Le cycle subi par les plaques disposées contre le four est présenté Figure IV-38.

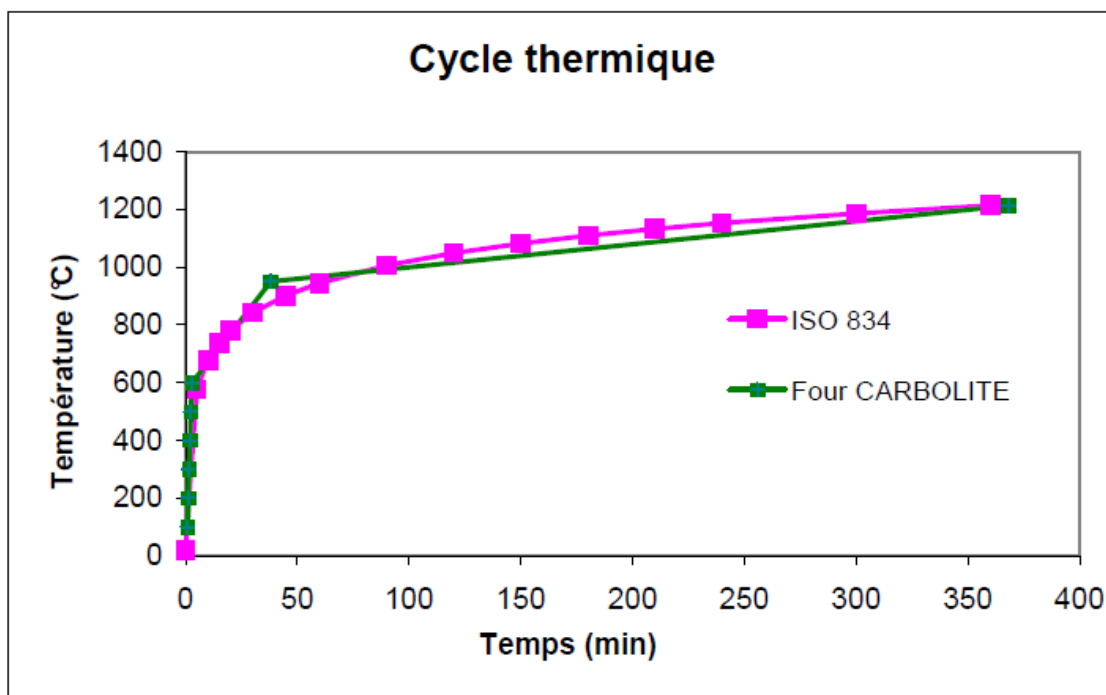


Figure IV-38 : Évolution de la température en fonction du temps dans le cas d'une simulation ISO 834 4 heures théorique (courbe rose) et courbe expérimentale (verte).

Les essais suivants sont effectués sur des projetés de 33 mm d'épaisseur, imposée dans le cahier des charges, appliqués sur des plaques de plâtre de 40 mm d'épaisseur, standard utilisé par l'industriel et que l'on appellera «substrat».

Le profil thermique de chacun des projetés atteint au bout de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 et 240 minutes de test est tracé sur les Figures IV-39 IV-40 et IV-41 en fonction de la profondeur des thermocouples. Profondeur 0 correspond à la face exposée au feu.

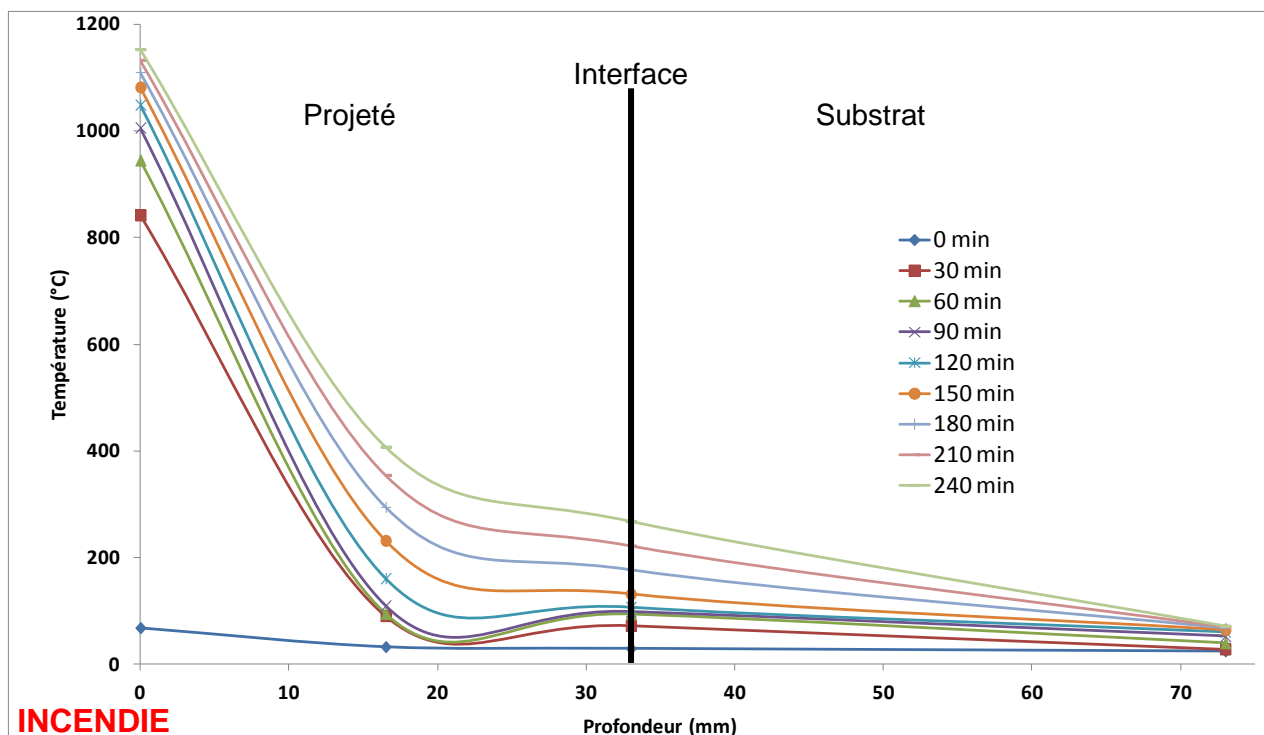


Figure IV-39 : profil thermique du projeté G (33 mm) atteint toutes les 30 minutes de test en fonction de la profondeur des thermocouples.

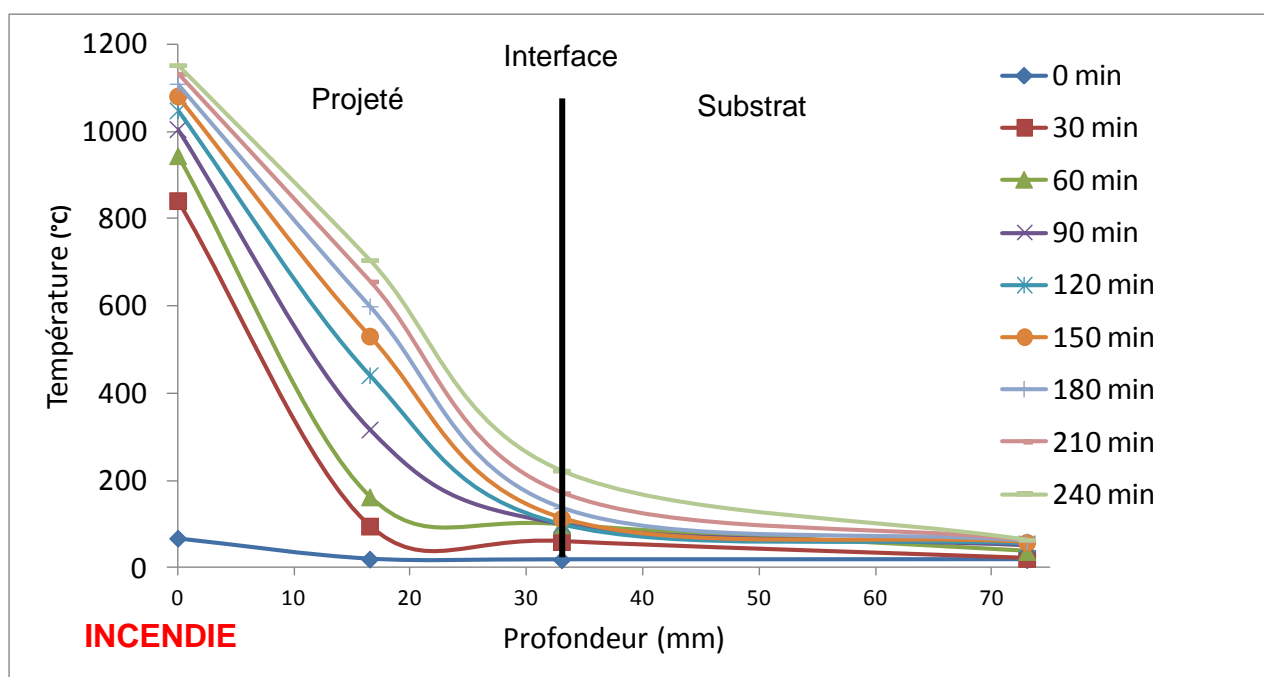


Figure IV-40 : profil thermique du projeté C' (33 mm) atteint toutes les 30 minutes de test en fonction de la profondeur des thermocouples.

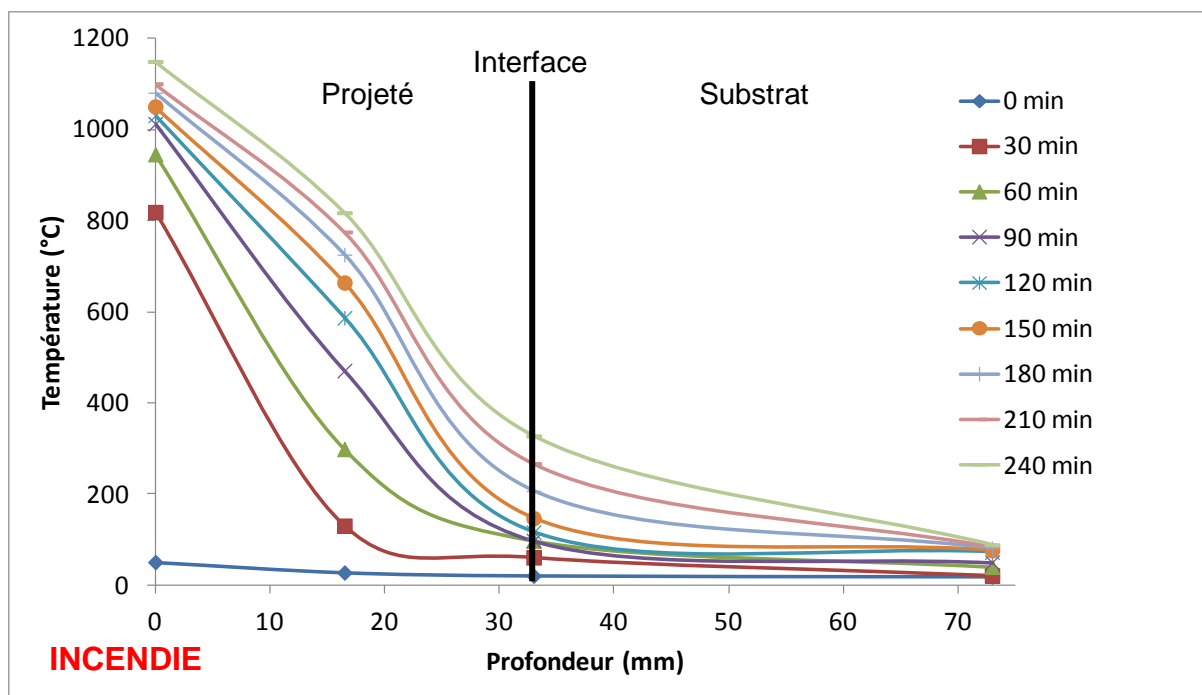


Figure IV-41: profil thermique du projeté C (33 mm) atteint toutes les 30 minutes de test en fonction de la profondeur des thermocouples.

Ces trois figures IV-39, IV-40 et IV-41, permettent de suivre le comportement thermique des trois projetés en fonction du temps et de la profondeur. Les températures aux interfaces projeté/substrat et les températures au milieu du projeté sont reportées dans le tableau IV-11 pour chaque projeté.

	T interface (33 mm) (°C)	T milieu projeté (16,5 mm) (°C)
Projeté G	267	407
Projeté C'	222	705
Projeté C	327	817

Tableau IV-11 : Récapitulatif des températures à différentes profondeurs à la fin de l'essai.

A profondeur 0 (face exposée au feu), les températures mesurées correspondent aux valeurs de la courbe ISO 834.

Le tableau IV-11 montre que le projeté C' présente la température la plus faible à l'interface plaque/projeté au bout de 4 heures (222°C). On constate également qu'au bout de 4 heures c'est au milieu du projeté G (16,5 mm de profondeur) que la température est la plus faible (407°C).

Ces résultats semblent indiquer que le profil de la température est d'autant moins amorti que la teneur en ciment est plus importante dans le projeté. En effet, le projeté G ne contient pas de ciment, le projeté C' en contient 17% et le projeté C en contient 25%.

De multiples phénomènes à l'échelle microstructurale apparaissent lors de l'exposition du ciment à une température élevée. Parmi les plus importants figurent :

- la modification de la teneur en eau due à l'évaporation de l'eau non-liée jusqu'à 120 °C : eau capillaire et une partie de l'eau adsorbée [99]
- la décomposition chimique de la pâte de ciment due à la perte en eau liée
- la fissuration provoquée par la dilatation thermique différentielle
- la dilatation thermique libre de l'ensemble du matériau
- le changement de pression interne dans les pores [100].

Nous allons maintenant décrire les modifications physico-chimiques et la fissuration, car elles endommagent fortement et de manière irréversible la structure poreuse du béton. Grâce à l'analyse thermique différentielle (Chapitre III paragraphe III-3-1), les réactions suivantes sont mises en évidence dans la pâte de ciment :

- entre 30 °C et 105 °C, le béton perd l'eau libre et une partie de l'eau adsorbée.

L'eau non-liée est intégralement éliminée à 120 °C [101].

- entre 110-130 °C et 170 °C, le gypse [101] et l'ettringite [102] se décomposent accompagnée de la perte d'une partie de l'eau liée aux carbo-aluminates hydratés [103].
- A partir de 180 °C, puis jusqu'à 300 °C, due à la perte de l'eau liée, la première étape de la déshydratation du gel de C-S-H a lieu. Cela signifie que les produits

hydratés se déshydratent avec dégagement d'eau qui s'évapore. A noter cependant le désaccord avec la littérature : Selon Harmathy [104] et Bazant et Wittmann [105], la déshydratation a lieu à partir de 105 °C. Selon Baroghel-Bouny [106], la température de déshydratation des C-S-H est mal connue et dépend de l'humidité relative mais, selon cet auteur, à 105 °C la déshydratation a déjà commencé.

- Entre 450 °C et 550 °C, la portlandite Ca(OH)_2 se décompose en chaux libre CaO et en eau, qui s'évapore [101].

- Entre 600 °C et 700 °C, apparaît une seconde étape de déshydratation des phases C-S-H résultant d'une formation de silicates bicalciques et d'une libération d'eau [98].

- Entre 700 °C et 900 °C, le carbonate de calcium CaCO_3 contenu dans les granulats calcaires se décompose dans la pâte de ciment lorsqu'elle contient du filler calcaire. Cette réaction de décomposition en chaux libre CaO est accompagnée d'une libération de gaz carbonique.

La vapeur d'eau, issue de l'eau libre et de l'eau chimiquement liée, est piégée dans le réseau poreux en augmentant la pression de vapeur.

Ces divers phénomènes expliquent pourquoi le ciment a tendance à se fissurer avec l'augmentation de la température et protège donc moins l'intégrité du matériau que le plâtre.

Afin de pouvoir comparer le comportement thermique des trois projetés (C, C' et G) nous allons superposer les courbes de l'évolution de la température en fonction de la profondeur au bout de 4 heures de test (Figure IV-42).

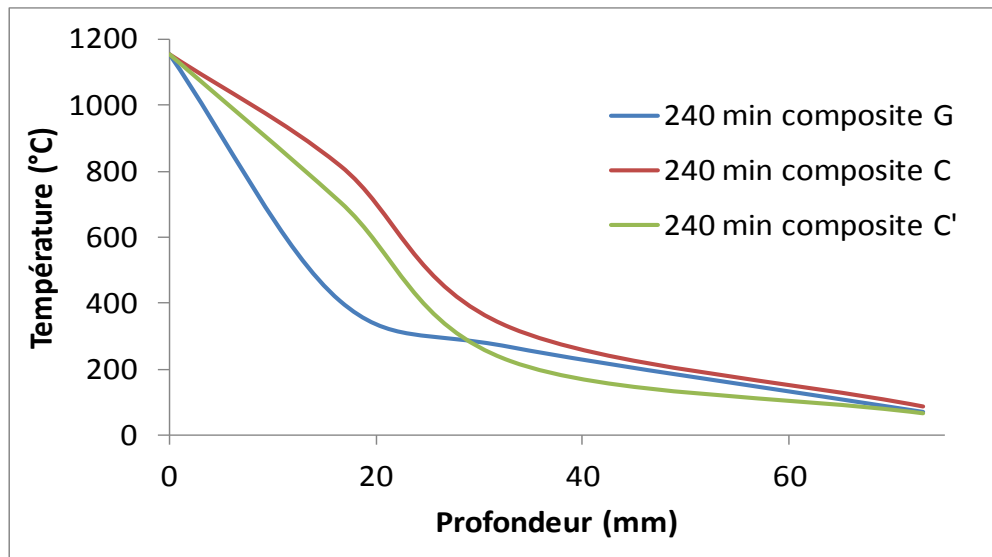


Figure IV-42 : profil thermique des projetés C, C' et G (33 mm) atteint au bout de 4 heures de test en fonction de la profondeur des thermocouples.

Ces courbes mettent en évidence premièrement, qu'au bout de 4 heures le projeté G est une meilleure barrière thermique que les projetés C et C', secondement, que les projetés C et G ont le même comportement à partir d'une profondeur de 40 mm. On constate enfin qu'à partir de 30 mm de profondeur le projeté C' est une meilleure barrière thermique.

Nous allons à présent comparer l'évolution de la température à l'interface projeté / substrat des trois projetés en fonction du temps (Figure IV-43).

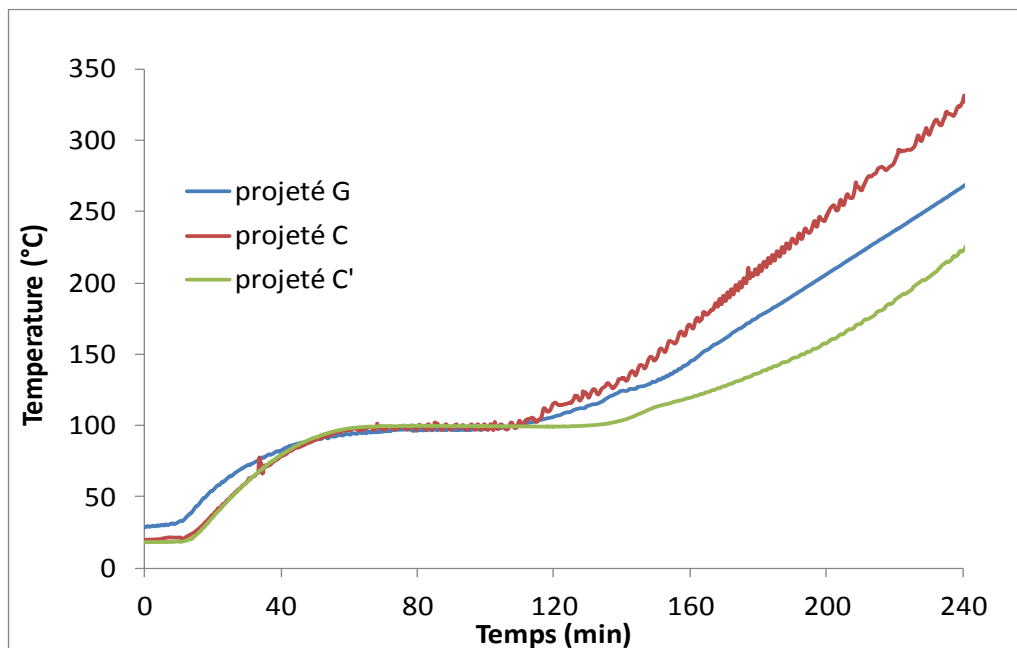


Figure IV-43: Comparaison de l'évolution de la température à l'interface plaque/projeté (C, C' et G) en fonction du temps

La figure IV-43 nous permet de déterminer la température à l'interface au bout de 4 heures de test ISO 834 pour les trois projetés. Au bout de 4 heures, la température à l'interface entre le projeté C et le substrat est de 327°C, la température à l'interface entre le projeté G et le substrat est de 270°C et la température à l'interface entre le projeté C' et le substrat est de 240°C. On observe également que jusqu'à 2 heures d'exposition au feu, les trois projetés jouent le même rôle puisque la température à l'interface à l'issue des deux premières heures est la même pour les trois projetés. Ce n'est qu'au bout de deux heures qu'un écart se manifeste et ce sont les projetés C' et G qui protègent au mieux le support, confirmation que c'est bien la présence du ciment qui diminue la qualité de barrière thermique du projeté.

Afin de confirmer cette constatation nous allons comparer les températures de la face non exposée (figure IV-44).

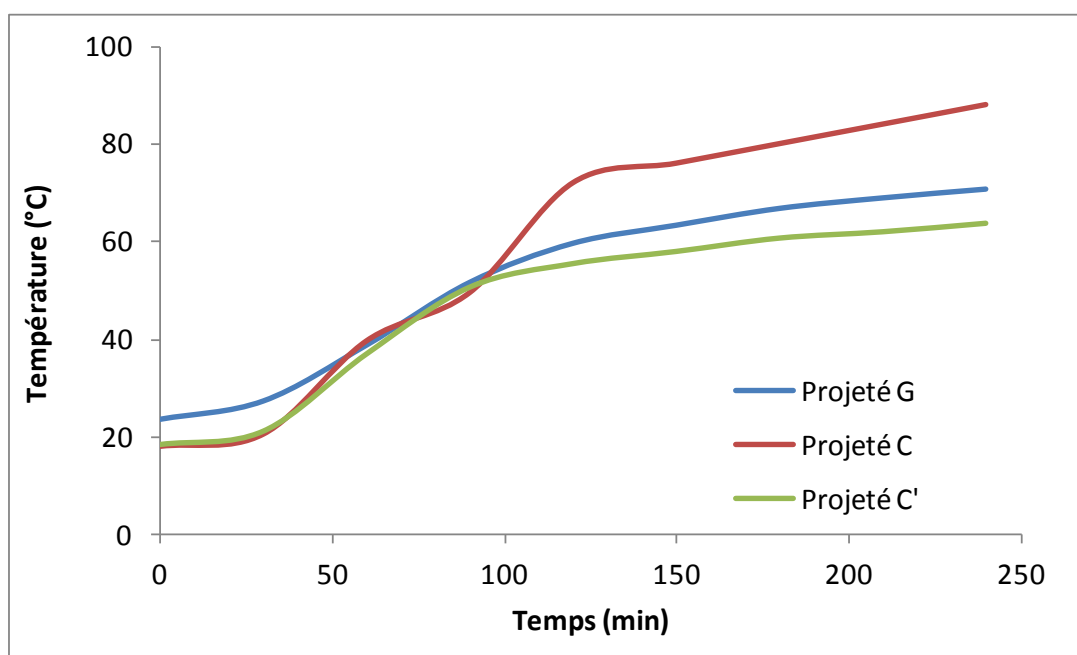


Figure IV-44 : Comparaison de l'évolution de la température à l'extérieure en fonction du temps pour les projetés C, C' et G

Au bout de 4 heures, la plaque d'épaisseur 40 mm protégée par le projeté C atteint sur sa face non exposée au feu une température de 98 °C. La plaque protégée par le projeté G atteint sur la face non exposée une température extérieure de 78 °C et la plaque protégée par le projeté C' atteint sur la face non exposée une température extérieure de 69 °C.

La figure IV-44 confirme que les projetés C' et G d'une épaisseur de 33 mm ont une capacité de barrière thermique meilleure que le projeté C conformément aux figures IV-42 et IV-43.

Cela signifie que la quantité de ciment doit être comprise entre 0 et 17% afin que le composite ait les meilleures propriétés de barrières thermiques puisque le projeté C qui contient 25% de ciment est celui qui a les propriétés thermiques les plus faibles.

Nous avons déterminé la densité des différents projetés (Tableau IV-12) : La densité pulvérulente qui correspond à la densité du mélange sec sans eau, et la densité avant test thermique qui correspond à la densité du projeté hydraté après une semaine de séchage. Nous rappelons que dans le cahier des charges il est stipulé que la densité du projeté ne doit pas excéder 0,8 :

	Projeté C	Projeté C'	Projeté G
Densité pulvérulente	0,48	0,36	0,27
Densité avant test thermique	1,00	0,57	0,48

Tableau IV-12 : Densités des différents projetés

Nous avons vu que le projeté G est une meilleure barrière thermique que le projeté C mais il a également une densité pulvérulente et une densité avant test thermique plus faible que le projeté C, densité qui répond de plus au cahier des charges.

A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas choisir un des projetés mis au point. Nous allons déterminer le coefficient de dilatation des projetés.

IV-2 Détermination du coefficient de dilatation des projetés

Le protocole et l'appareil de mesure sont les mêmes que ceux utilisés dans la partie II-2. Les mesures sont effectuées pour les trois compositions C, C' et G. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-45.

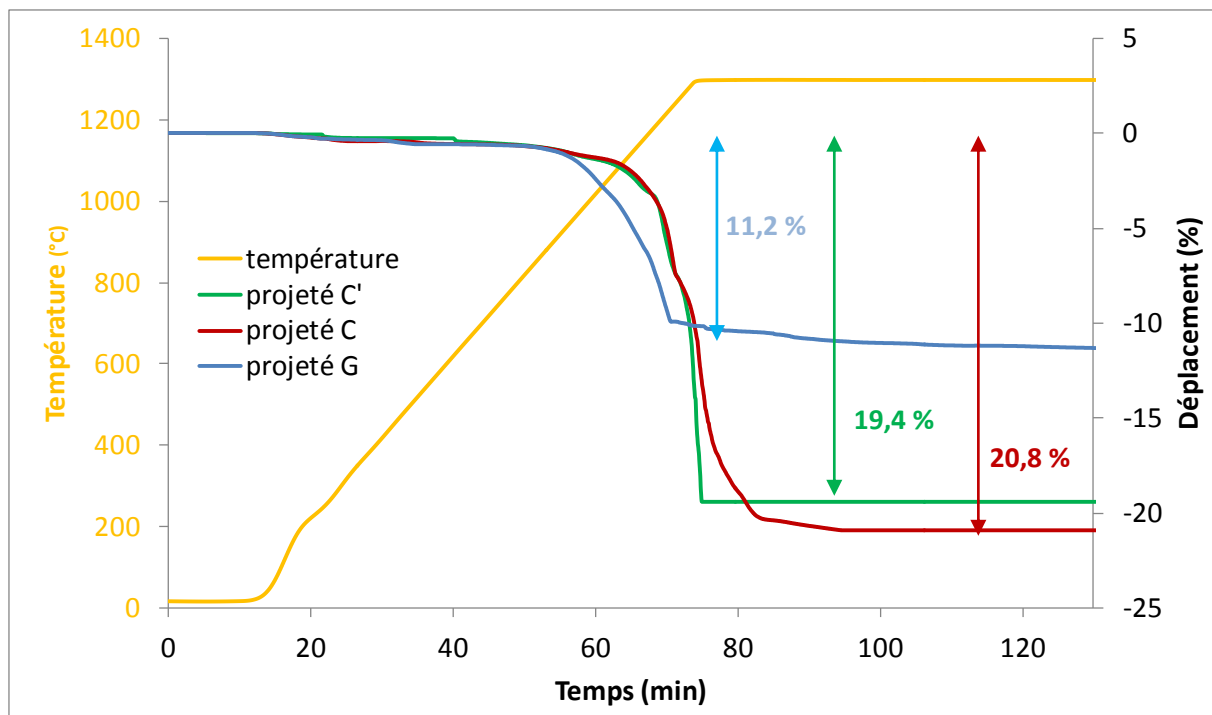


Figure IV-45 : Évolution du retrait en fonction du temps et de la température pour les projetés G, C et C'

Pour le projeté G (courbe bleue, figure IV-45) on observe un retrait de 11,2 %. Pour le projeté C (courbe rouge) on observe un retrait de 20,8 % et pour le projeté C' (courbe verte) on observe un retrait de 19,4 %.

On constate que le projeté C et C' ont un pourcentage de retrait très proche Le projeté G, en revanche, à un retrait plus faible.

IV-3 Détermination de la conductivité thermique et de la porosité des projetés

Les valeurs de conductivités obtenues pour les projetés G, C et C' sont présentées dans le tableau IV-13 suivant.

	λ à 25 °C	Porosité
	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	(%)
G	0,19	79
C	0,26	58
C'	0,19	76

Tableau IV-13 : Conductivité thermique et porosité des projetés

Le tableau IV-13 nous permet de constater que plus le pourcentage de porosité augmente et plus la conductivité thermique diminue. La conductivité thermique est directement reliée à la porosité du matériau. En effet, les projetés C' et G ont la même conductivité (0,19 W.m⁻¹.K⁻¹) et la même porosité (76 %) malgré des constituants différents. Au contraire, le projeté C présente une porosité plus faible (58 %) et une conductivité thermique plus élevée (0,26 W.m⁻¹.K⁻¹). Les projetés G et C' contiennent beaucoup plus de perlite et de vermiculite que dans le projeté C. Ces constituants, de par leur porosité intrinsèque plus élevée, induisent en conséquence une porosité du composite plus importante. Les projetés G et C' ont des conductivités inférieures à 0,22 W.m⁻¹.K⁻¹ [5], ce qui les classe parmi les très bon isolants thermiques.

IV-4 Conductivité électrique des projetés en fonction de la température

Les mesures électriques ont été effectuées par spectroscopie d'impédance électrique. L'appareil utilisé est le SOLARTRON SI 1260 ; une série de fréquence est envoyée sur les échantillons, celle-ci allant de 1 à 106 Hertz, la réponse de chaque matériau sera alors mesurée. Ces mesures sont répétées pour des températures allant de la température ambiante à 1150°C, par pas de 50°C et pour une tension de 2000 mV.

Les valeurs de conductivités obtenues pour les projetés G, C et C' sont présentées dans le tableau IV-14 suivant :

	σ (S/mm) à 25°C	σ (S/mm) à 750°C
Projeté G	$0,71. 10^{-10}$	$11,40. 10^{-9}$
Projeté C	$7,77. 10^{-10}$	$440,00. 10^{-9}$
Projeté C'	$2,49. 10^{-10}$	$65,90. 10^{-9}$

Tableau IV-14 Conductivité électrique des projetés à 25 et 750 °C

Le tableau IV-14, met en évidence une différence de conductivité des composites à une même température. En effet à 25°C le projeté C est plus conducteur que le projeté C', lui même plus conducteur que le projeté G.

Tous nos échantillons suivent la même tendance à savoir une augmentation de la conductivité en fonction de la température. Le projeté C présente les conductivités les plus élevées quelle que soit la température. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus dans la partie I-4 : la présence de ciment augmente la conductivité électrique. En effet, le projeté C qui contient pour un quart de sa composition totale de ciment, est le plus chargé en rapport des deux autres. En revanche, le projeté G est celui qui présente la conductivité la plus faible, ce qui est probablement dû à l'absence de ciment.

IV-5 Test d'adhésion

Le but de cette étude est de déterminer les propriétés d'adhésion des projetés aux différents supports acier, plâtre et ciment.

Sur chacun des supports, 5 échantillons de chaque projeté sont déposés. Le dynamomètre KERN permet de mesurer la force appliquée à la rupture du projeté vis-à-vis du support. La surface de contact échantillon-support est mesurée afin de calculer la contrainte F/S correspondante (Tableau IV-15).

	Projeté G	Projeté C'	Projeté C
Plaque d'acier	13,4	3,7	6,6
Plaque de plâtre	1,8	5,2	9,6
Plaque cimentaire	4,4	2,7	1,1

Tableau IV-15 : Contrainte appliquée en N/cm^2 permettant le décrochement des projetés

Le projeté G adhère le mieux à l'acier et au ciment. Il est le seul échantillon exempt de ciment dans sa composition. Les projetés C et C' adhèrent beaucoup mieux sur le plâtre que sur le ciment et l'acier.

Ce résultat peut s'expliquer en termes de liaisons hydrogène entre le projeté et le support. [100] La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote ou le fluor. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de van der Waals. Elle est à 90 % électrostatique. Pour que cette liaison s'établisse, il faut la présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

- le donneur est un composé à acide comportant des atomes d'hydrogène lié à un hétéroatome. Ce sera ici par exemple le ciment.
- l'accepteur est composé d'un hétéroatome porteur d'un doublet non liant comme par exemple ici le plâtre.

Dans liaison hydrogène les deux hétéroatomes sont distants d'environ 0,25 nm.

Le projeté G ne contenant pas de ciment ne peut pas créer de liaison hydrogène avec le support plâtre, ce qui explique sa faible valeur de la force d'adhésion ($1,8 N/cm^2$). A contrario les projetés C et C' contiennent du ciment dans leur compositions et peuvent donc former des liaisons hydrogène avec le support plâtre d'où leur meilleure adhésion sur ce support [92].

Suite à tout ces essais il apparait que le projeté C ne répond pas au cahier des charges, notamment du fait de sa densité élevée mais également de sa conductivité

thermique située au delà de la limite imposée ($0,22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Pour cette raison, notre choix final se porte sur les projetés G et C'.

Dans ce chapitre nous avons déterminé l'effet de chacun des renforts sélectionnés, vermiculite, perlite et ciment, sur la porosité, la chaleur spécifique, la conductivité thermique et sur le module d'Young du composite.

Concernant la chaleur spécifique, le bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées montre que la loi des mélanges est bien applicable à ce type de composite.

Les mesures de conductivité thermique montrent que la vermiculite et la perlite diminuent fortement la conductivité de la matrice tandis que le ciment a peu d'effet sur celle-ci. L'extrapolation, d'après le modèle de Landauer, des conductivités thermiques pour un matériau 100 % dense permet de conclure que c'est la porosité induite lors de la mise en œuvre du matériau qui induit la diminution de la conductivité thermique plutôt que la nature des charges. La vermiculite et la perlite sont donc de meilleurs isolants thermiques que le ciment en raison de l'importante porosité qu'elles génèrent au sein du matériau.

Le module d'Young diminue lors de l'ajout de vermiculite ou de perlite alors qu'il augmente lorsque la teneur en ciment augmente. Le ciment est donc utilisé comme renfort mécanique.

A partir des résultats expérimentaux de conductivité thermique et de module d'Young, une modélisation du composite a été réalisée. Plusieurs modèles analytiques ont été confrontés aux données expérimentales. Le modèle de Hashin et Shtrikman décrit bien nos résultats. Un modèle numérique a aussi été développé sous Abaqus. Dans ce modèle, le composite est représenté par un assemblage biphasé : une cellule représentant la matrice dont le centre est occupé par une inclusion qui représente la seconde phase qui peut être un pore, de la perlite, de la vermiculite ou du ciment. Pour des inclusions en fraction volumique inférieure à 20 %, un modèle monocellulaire est acceptable mais au-delà, des effets de bords interviennent et une représentation pluricellulaire est nécessaire. Moyennant cette limite, les résultats obtenus avec un modèle biphasé sont suffisamment représentatifs pour envisager le développement de modèles triphasés,

matrice/perlite/vermiculite ou matrice/perlite/ciment ou encore matrice/vermiculite/ciment, puis quadriphasés, matrice/perlite/vermiculite/ciment.

En conclusion, l'étude de l'évolution des propriétés thermomécaniques du composite en fonction de chaque renfort nous conduit à retenir deux formulations de projetés

- Projeté G : 33,33 %v de plâtre, 33,33 %v de perlite et 33,33 %v de vermiculite.
- Projeté C' : 17 %v de plâtre, 17 %v de ciment 33 %v de vermiculite et 33 %v de perlite.

Les caractéristiques des projetés ainsi élaborés sont présentés dans le Tableau IV-16 et comparées à celles de la matrice plâtre sans renforts pour un rapport e/p = 0,5.

	T_{moy} à l'interface projeté/substrat (°C)	T_{moy} face non exposée (°C)	α (K⁻¹)	λ à 25 °C (W.m⁻¹.K⁻¹)	σ à 25°C (S/mm)	E (Mpa)	Porosité (%)
Plâtre seul	-	-	3,10.10 ⁻⁴ K ⁻¹	0,50	62,30. 10 ⁻¹⁰	800	47
Projeté G	267	78	8,92.10 ⁻⁴ K ⁻¹	0,19	0,71. 10 ⁻¹⁰	179	79
Projeté C'	222	69	1,51.10 ⁻⁴ K ⁻¹	0,19	2,49. 10 ⁻¹⁰	487	76

Tableau IV-16 : Caractéristiques thermomécaniques des projetés mis au point.

D'après les tests thermiques réalisés à l'échelle du laboratoire, les formulations de projetés retenus satisfont aux exigences normatives en cas d'incendie, fixées par la courbe ISO 834.

CHAPITRE V

Calorimétrie isotherme

L'étude par calorimétrie isotherme a été réalisée dans le but de mesurer le temps de prise du plâtre et de comprendre le mécanisme d'hydratation en étudiant notamment les phénomènes d'adsorption et d'absorption de l'eau.

En présence d'eau le sulfate de calcium semihydraté ($\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$) réagit pour former le dihydrate ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$) suivant une réaction exothermique.

De nombreuses études, portant sur la réaction d'hydratation du semihydrate de calcium ont mis en évidence une modification de la cinétique de la réaction d'hydratation du plâtre en fonction de la granulométrie et en présence de charges.

I- Appareillage

Le calorimètre utilisé est de type Tian Calvet-température ambiante. Il est maintenu à une température de 25 °C pendant les mesures. L'échantillon de plâtre et les additifs selon les cas, sont placés dans un creuset contenu dans une canne de mesure. Creuset et canne sont en verre de silice. Le volume d'eau déterminé pour un rapport massique eau/plâtre (e/p) donné est introduit dans le creuset grâce à une seringue graduée. L'eau est tout d'abord thermalysée dans la zone isotherme du calorimètre au dessus du plâtre afin qu'avant réaction, $T_{\text{eau}} = T_{\text{échantillon}} = T_{\text{calorimètre}}$. Le système atteint l'équilibre thermique à 25 °C en une quarantaine de minutes. Toute perturbation thermique dans la cellule de mesure due au mouvement de l'eau dans la canne est ainsi minimisée. Au moment où l'eau est injectée dans le creuset l'acquisition des mesures commence. On mesure en fonction du temps, la f.e.m (μV) proportionnelle au flux de chaleur mis en jeu au cours de la réaction d'hydratation du plâtre et qui traverse le capteur constitué d'une pile thermoélectrique. Le dispositif utilisé est présenté Figures V-1 et V-2.

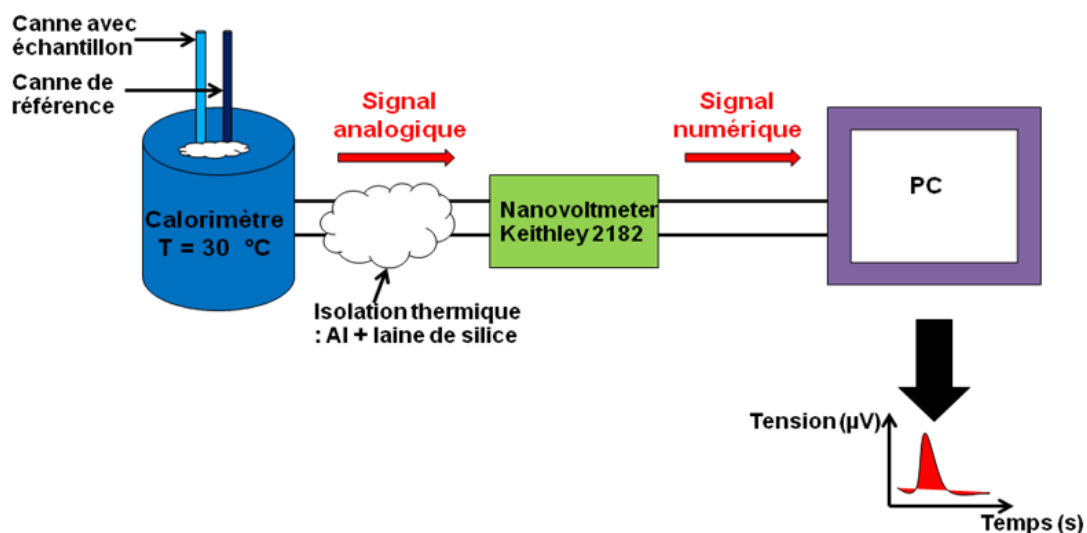


Figure V-1 : Dispositif utilisé pour effectuer les mesures par calorimétrie isotherme.

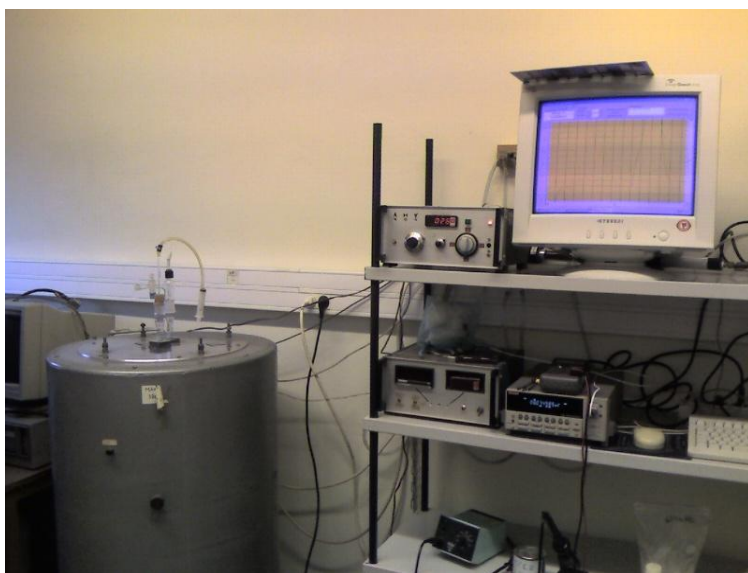


Figure V-2 : Photo du calorimètre isotherme (IM2NP CNRS).

Tout au long de ce chapitre les pourcentages de constituants seront des pourcentages massiques.

Le rapport massique eau/plâtre sera égal à 0,6 pour tous les essais. Ce rapport a été fixé dans une étude antérieure [1] puis à été validé pour nos compositions (G, C et C').

- Étalonnage de l'appareil avec le sulfate de calcium semihydrate pur

Afin de déterminer le coefficient d'étalonnage de l'appareil, nous avons utilisé la réaction d'hydratation du sulfate de calcium semihydrate pur dans un rapport e/p de 0,6.

Dans la littérature [82], l'enthalpie d'hydratation du semi hydrate pur reconnue est - 111,72 J/g. Pour déterminer le coefficient d'étalonnage il faut effectuer le rapport entre l'effet thermique mesuré expérimentalement (Q_{exp}) et l'effet thermique reconnu de la réaction ($Q_{\text{théo}}$).

Q_{exp} est obtenu en intégrant l'aire du pic observé par la méthode des trapèzes et $Q_{\text{théo}}$ est calculée à partir de l'enthalpie de la réaction d'hydratation du semihydrate et de la masse initiale d'échantillon analysé.

Les essais sont effectués trois fois afin de tester la reproductibilité des résultats. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure V-3.

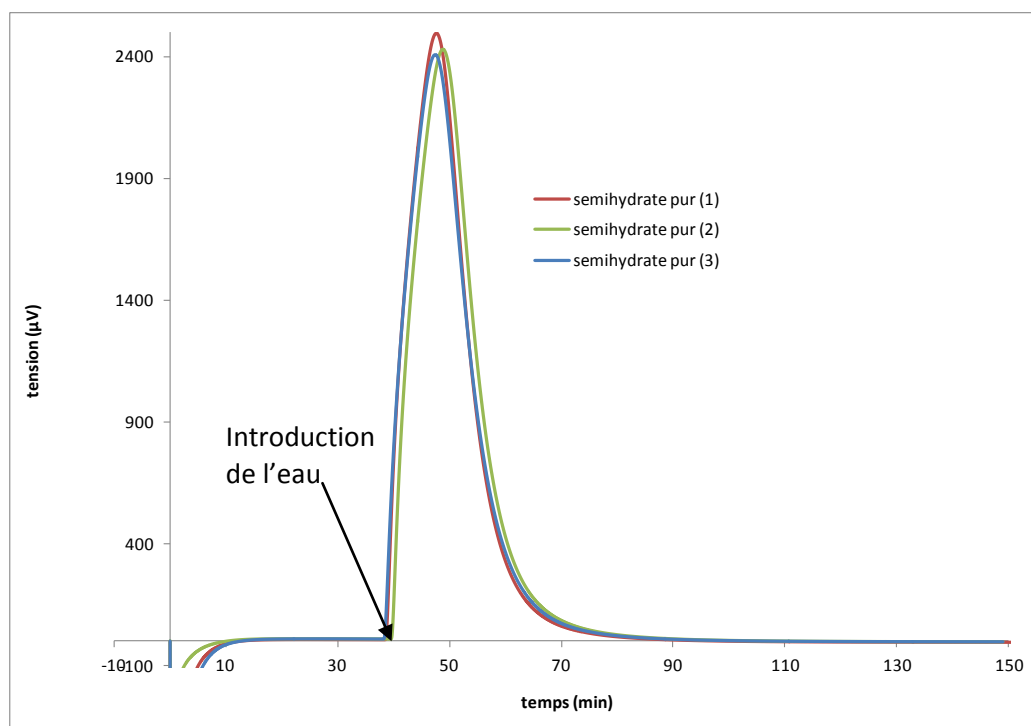


Figure V-3 : Courbes calorimétriques du semihydrate pur obtenues lors de l'étalonnage.

On observe sur la figure V-3 un seul pic exothermique reproductible. Ce phénomène correspond aux phénomènes de mouillage et d'hydratation du semihydrate pur. Dans

ce cas le mouillage et l'hydratation sont confondus car la cinétique de la réaction est rapide.

L'effet thermique mesuré expérimentalement (Q_{exp}) au cours de la réaction d'hydratation est comparé à l'effet thermique théorique de la réaction ($Q_{\text{théo}}$). Le coefficient d'étalonnage σ est donné par le rapport $Q_{\text{théo}} / Q_{\text{exp}}$. $Q_{\text{théo}}$ est calculée à partir de l'enthalpie de la réaction d'hydratation du semihydrate et de la masse initiale d'échantillon analysé et Q_{exp} est obtenue en intégrant l'aire du pic observé par la méthode des trapèzes. Les valeurs obtenues pour les cinq mesures sont données dans le Tableau V-1.

Masse analysée (mg)	$Q_{\text{théo}}$ (J)	Q_{exp} ($\mu\text{V.s}$)	σ ($\text{J}.\mu\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
833	-93,06	1933930,22	-4,81208E-05
833	-93,06	1924098,25	-4,83667E-05
834	-93,17	1932408,62	-4,82165E-05

Tableau V-1: Détermination du coefficient d'étalonnage

Le coefficient d'étalonnage moyen est de - **4,82347E-05**. Ce coefficient d'étalonnage sera utilisé pour la suite des mesures.

L'écart maximum entre les valeurs de Q_{exp} est de 0,5 %.

Afin de s'assurer que l'introduction de l'eau dans le calorimètre ne perturbe pas la mesure, nous avons mesuré l'effet thermique correspondant au transfert de l'eau seule Figure V-4.

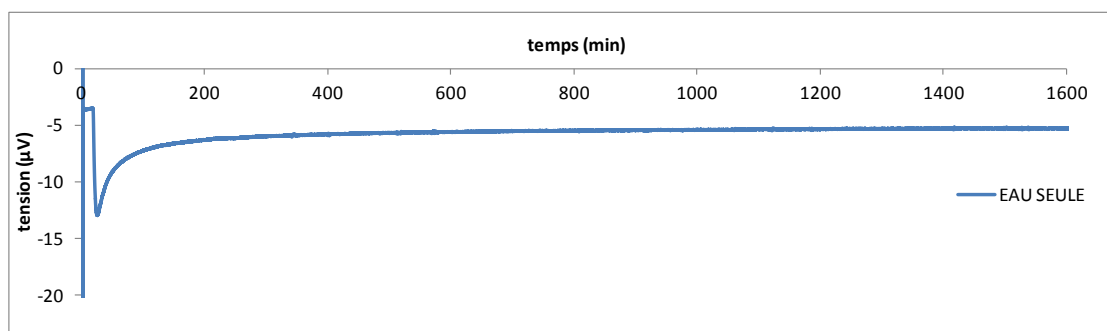


Figure V-4 : Courbe calorimétrique de l'eau

On observe qu'un faible effet endothermique de -1,5 J est enregistré. Il sera comparé et si besoin retranché aux effets thermiques ultérieurement mesurés.

II- Les matrices

II-1 Le plâtre industriel $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$

II-1-1 Analyse par calorimétrie isotherme du plâtre industriel

L'hydratation du plâtre seul est effectuée avec un rapport massique eau/plâtre de 0,6. La courbe classique calorimétrique obtenue est représentée sur la figure V-5.

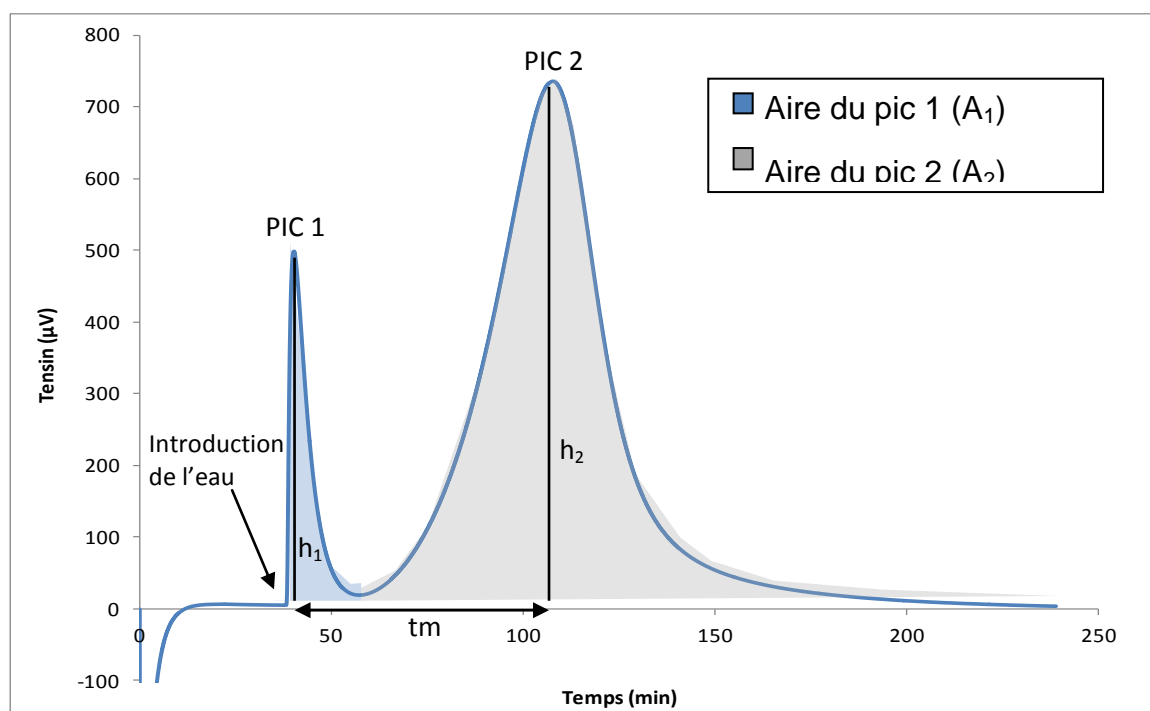


Figure V-5 : Courbe calorimétrique obtenue lors de l'hydratation du sulfate de calcium dihydraté

La figure V-5 présente deux pics exothermiques, le premier représente le phénomène de mouillage correspondant à la physisorption de l'eau à la surface du plâtre, on parle d'adsorption, le second pic représente le phénomène d'hydratation par absorption de l'eau.

A partir de cette courbe nous pouvons déterminer la quantité de chaleur dégagée au cours de l'hydratation du plâtre en intégrant l'aire des deux pics par la méthode des trapèzes et grâce au coefficient d'étalonnage. Dans le cas de l'hydratation du plâtre l'enthalpie totale calculée est de -103 J/g L'énergie d'adsorption est de -10 J/g et l'énergie d'absorption est de -93 J/g d'où le rapport des deux énergies est de 9,3.

Le temps écoulé entre le moment où on injecte l'eau dans le calorimètre et le temps correspondant au maximum du pic d'hydratation nous permet d'évaluer le temps de prise t_m . Dans le cas du plâtre industriel le temps de prise t_m est de $68 \pm 3 \text{ min}$.

II-1-2 Influence de la granulométrie du plâtre industriel sur la cinétique de la réaction d'hydratation

Afin d'observer l'influence de la granulométrie du sulfate de calcium sur la réaction d'hydratation, nous avons tamisé du plâtre industriel à différentes granulométries moyennes. L'appareil utilisé est une tamiseuse As 200 control « g » de la marque Retsch.

Les thermogrammes de mesures en calorimétrie isotherme effectuées sur les différentes tranches granulométriques sont présentés sur la figure V-6.

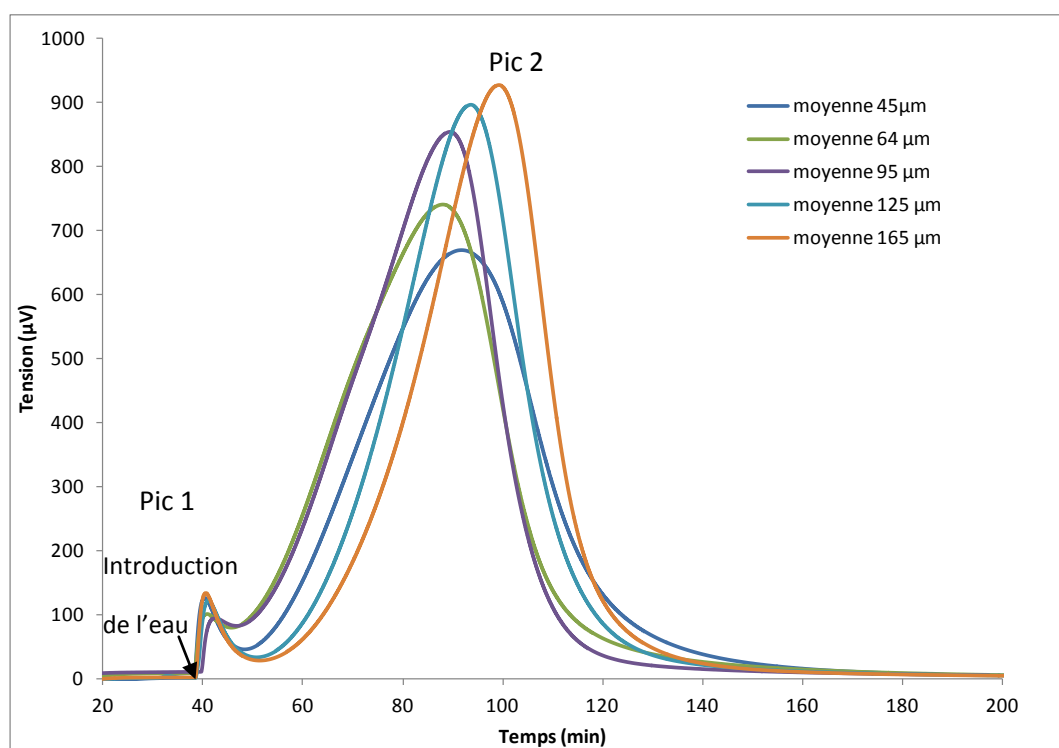


Figure V-6 : Courbes obtenues en calorimétrie isotherme pour différentes granulométries de plâtre industriel.

La figure V-6 montre que les cinq courbes présentent deux pics exothermiques. Le pic 1 qui est le pic de mouillage et le pic 2 qui est le pic d'hydratation. Plus les grains sont gros et plus le flux de chaleur maximal enregistré est grand. Toutefois la quantité de chaleur totale dégagée pour les différentes granulométries de plâtre est la même comme le montre le tableau V-2. En effet, l'hydratation des tranches granulométriques faibles présente un maximum de flux de chaleur (vitesse maximale de réaction) moins intense mais se déroule sur un temps plus long.

Tranche granulométrique	$\Delta H_{\text{pic 1}}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{pic 2}}$ (J/g)	ΔH_{total} (± 2 J/g)	Tm (± 3 min)
45 μm	-2,4	-103,3	-105,7	53
64 μm	-1,2	-101,5	-102,7	48
95 μm	-1,5	-100,6	-102,1	51
125 μm	-2,7	-100,6	-103,3	58
165 μm	-2,7	-102,9	-105,6	61

Tableau V-2 : Enthalpies des réactions d'hydratation du plâtre à différentes granulométries et temps de prise mesurés par calorimétrie isotherme

Le tableau V-2 met en évidence que quelque soit la tranche granulométrique, les enthalpies relatives aux pics de mouillage et d'hydratation reste identiques à ± 2 % près. On peut donc dire que la granulométrie du plâtre n'influe pas sur l'enthalpie de la réaction d'hydratation du plâtre et que la réaction est totale.

On observe également sur la figure V-7 que le temps de prise est quasiment le même quelque soit la tranche granulométrique.

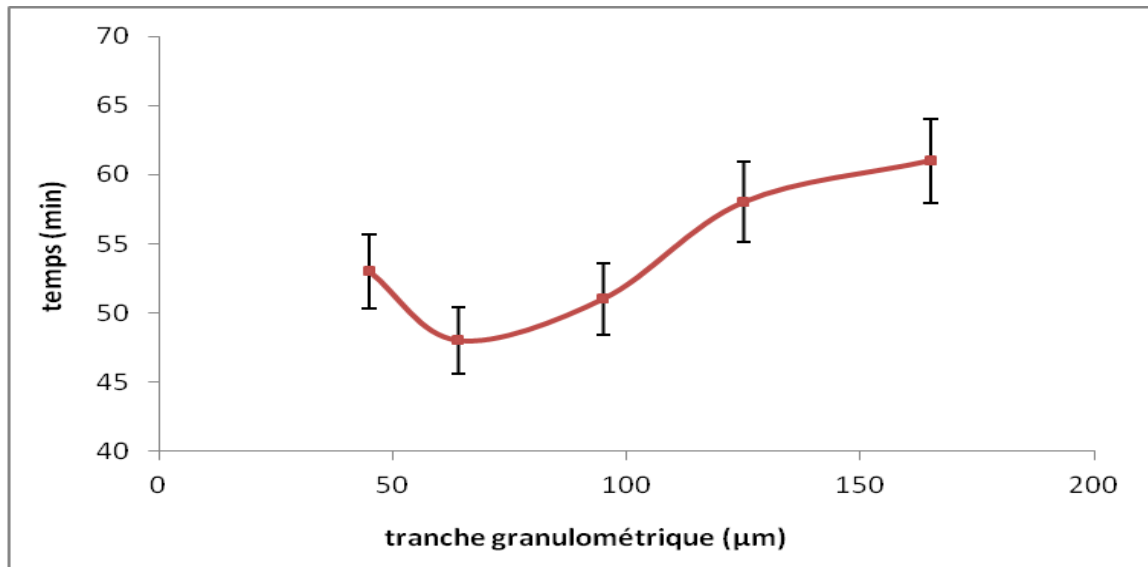


Figure V-7 : Évolution du temps de prise (T_m) en fonction de la granulométrie du plâtre

En intégrant l'aire des pics 1 et 2 des thermogrammes de la figure V-6 en fonction du temps, nous obtenons l'avancement de la réaction. L'avancement des réactions d'absorption et d'hydratation α_i au temps t_i est défini de la façon suivante :

$$\alpha_i = \frac{h_i}{H_{tot}}$$

Avec

h_i = enthalpie mesurée entre t_0 et t_i

t_0 = moment où l'eau est introduite dans le creuset

H_{tot} = enthalpie obtenue en intégrant les 2 pics

Les résultats obtenus reposent sur deux hypothèses importantes :

Hypothèse 1 : Nous observons un seul type de réaction (une seule valeur d'enthalpie par pic). L'enthalpie est proportionnelle à la quantité de matière ayant réagi.

Hypothèse 2 : Le temps de réponse du calorimètre est très inférieur au temps caractéristique de la cinétique de la réaction observée. Il a été préalablement mesuré sur un Dirac à 2 min contre 45 min pour le temps caractéristique de la réaction d'hydratation.

La période d'induction et les temps t_d , t_m et t_f sont définis sur la figure 8 afin de caractériser la cinétique de la réaction d'hydratation. Chacun de ces indicateurs correspond à une étape déterminante de la réaction et donne des informations importantes pour la mise en œuvre du produit.

La période d'induction est définie comme le temps nécessaire à l'apparition des premiers cristaux de gypse qui permettent la cristallisation du semihydrate. Le temps de début de prise t_d correspond au moment où les cristaux de gypse commencent à croître, le temps de prise t_m correspond au moment où la vitesse de la réaction d'hydratation est maximale (abscisse du point d'inflexion de la courbe sigmoïdale $\alpha = f(\text{temps})$). Enfin le temps de fin de prise t_f correspond au moment où le mélange est complètement cristallisé.

L'avancement de la réaction en fonction du temps pour les deux tranches granulométriques extrêmes ($53 < G < 75 \mu\text{m}$ et $150 < G < 180 \mu\text{m}$) est présenté sur la figure V-8 suivante.

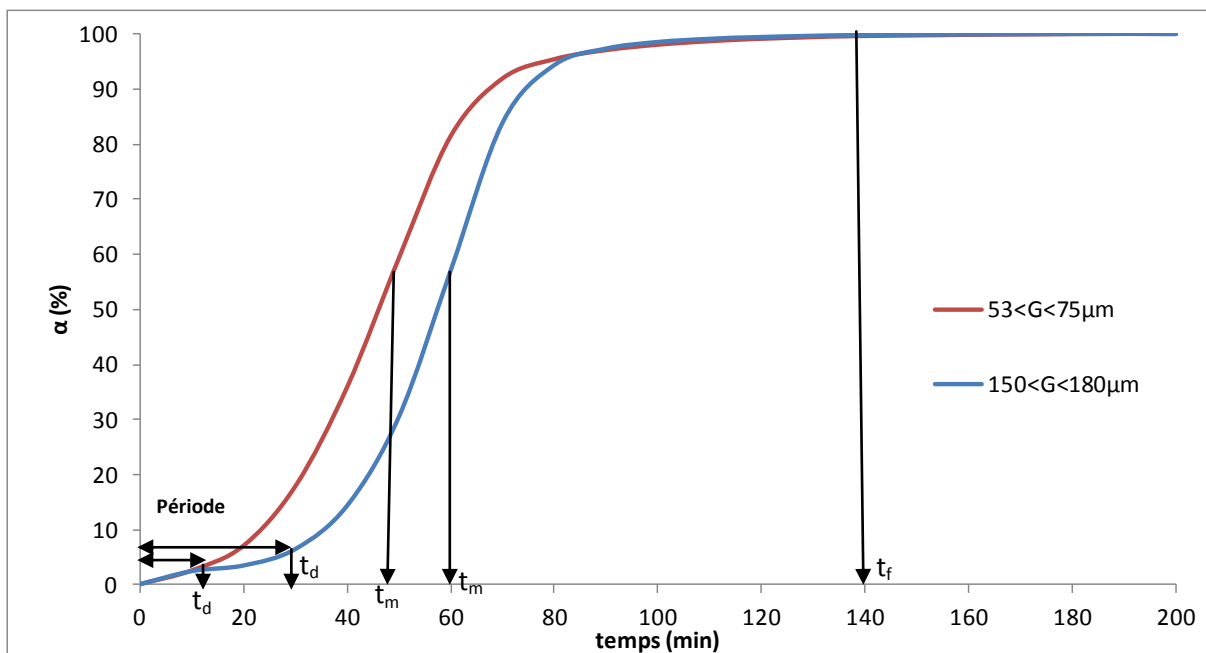


Figure V-8 : Courbe d'avancement obtenue lors de l'hydratation de plâtre.

On constate que pour la tranche de plus grande granulométrie ($150 < G < 180 \mu\text{m}$), la période d'induction est plus longue (30 min) que pour une tranche de granulométrie plus petite ($53 < G < 75 \mu\text{m}$) (10 min). Toutefois on constate que le temps de fin de prise est le même pour les deux granulométries (140 min).

Plus les grains sont gros, plus l'amorçage de la réaction est lent mais dès qu'elle a commencé elle devient plus rapide.

D'une manière générale, plus le plâtre est grossier, plus le temps de prise est long. Ceci peut s'expliquer par une plus petite surface de contact eau-plâtre pour les particules de grande taille. Le calcul suivant permet de comprendre la relation entre la surface de contact eau-plâtre (S) et le diamètre moyen (D) des particules.

Soient V le volume total occupé par les particules de diamètre moyen D et v le volume d'une particule. Les particules sont assimilées à des sphères.

$$v = \frac{4}{3} \pi D^3/8$$

$$v = D^3\pi/6$$

On peut en déduire le nombre de particules n contenues dans le volume V :

$$n = V/v$$

$$= (6*V)/(\pi*D^3)$$

Ainsi la surface de contact eau-plâtre S pour n particules de surface s est :

$$S = n*s$$

$$= n*D^2/4$$

$$= (3*V)/(2*D)$$

La surface de contact eau-plâtre est donc inversement proportionnelle au diamètre moyen des particules. La petite surface de contact eau-plâtre, dans le cas des plâtres grossiers, diminue la réactivité et par la suite ralentit l'hydratation, du fait de la percolation plus lente de l'eau. Les courbes d'avancement en fonction du temps, présentées Figure V-8 confirment cette hypothèse.

II-2 Mesure de l'hydratation du ciment par calorimétrie isotherme

L'essai suivant est réalisé avec uniquement du ciment portland 32,5. L'hydratation est effectuée avec un rapport massique eau/ciment de 0,6. La courbe calorimétrique obtenue est représentée sur la figure V-9.

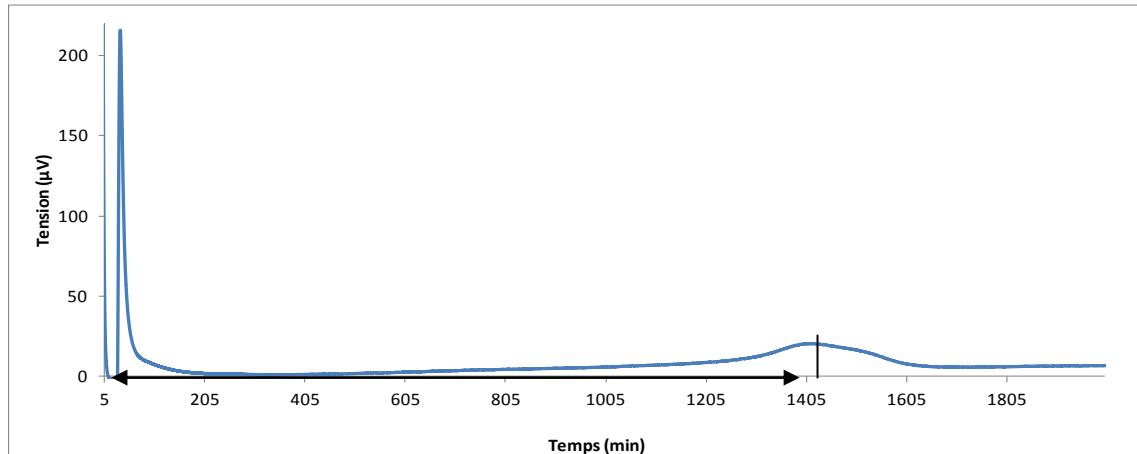


Figure V-9 : Thermogramme obtenu lors de l'hydratation du ciment portland

La figure V-9 nous permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation du ciment qui est de 506 ± 2 J/g. Le temps de prise du ciment est de 1383 ± 3 min (soit environ 23 heures). Le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de 68 ± 3 min soit 20 fois plus rapide que le ciment.

La pâte de ciment hydraté est le résultat de réactions chimiques entre l'eau et les composés du ciment. Il s'agit d'un processus complexe (chapitre I paragraphe IV-2-2) dans lequel les principaux composés du ciment C3S (alite), C2S (bélite), C3A (aluminat tricalcique), et C4AF (aluminoferrite tétracalcique) réagissent pour former de nouveaux composés insolubles qui entraînent la prise et le durcissement progressif du matériau.

L'étude des réactions d'hydratation des composants du ciment dissocie artificiellement des mécanismes dont le déroulement est, dans les faits, simultané.

III-Influence des charges sur la réaction d'hydratation des matrices

III-1 Réaction d'hydratation du plâtre + ciment

L'essai suivant est effectué afin d'observer la réaction d'hydratation du plâtre en présence de ciment. L'essai est réalisé avec un mélange 50 %_v de plâtre + 50 %_v de ciment avec un rapport e/p de 0,6. La courbe calorimétrique obtenue est représentée sur la figure V-10.

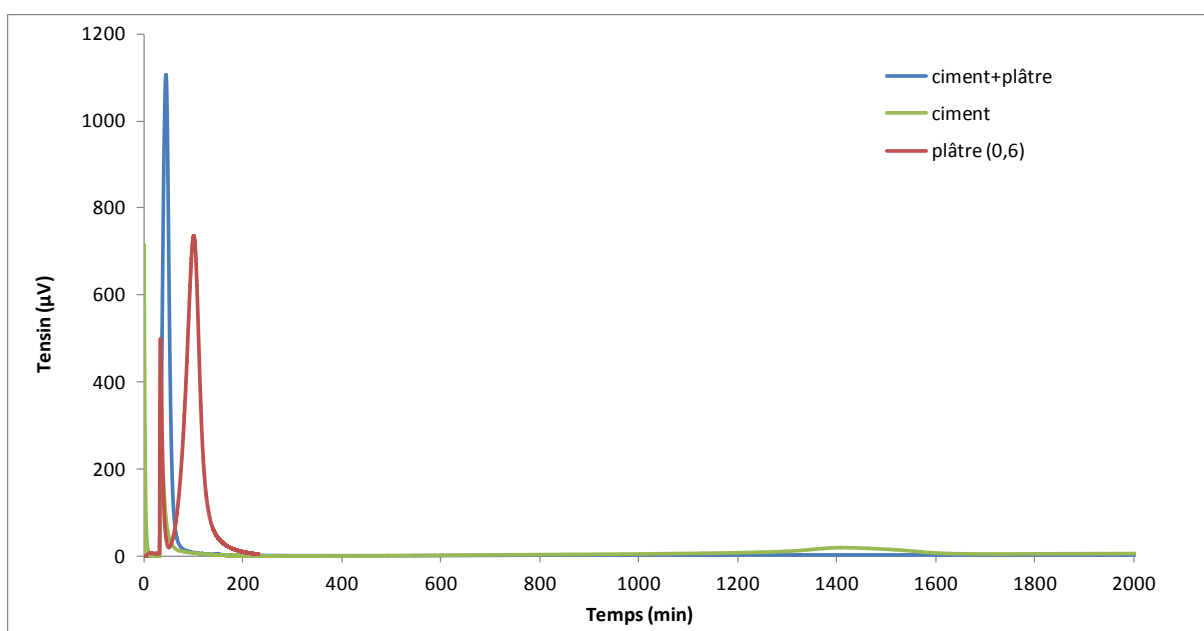


Figure V-10 : Courbe calorimétrique obtenue lors de l'hydratation de 50 % plâtre + 50 % de ciment

Sur la figure V-10 on constate qu'il n'y a qu'un seul pic qui correspond au pic de mouillage. On constate également que ce pic est beaucoup plus intense (1335 µV) que le pic de mouillage du plâtre seul (500 µV) et que le pic de mouillage du ciment seul (216 µV). Le mélange du plâtre et du ciment a une prise beaucoup plus lente.

III-2 Réaction d'hydratation du plâtre industriel + perlite + vermiculite

Nous avons effectué une mesure d'hydratation de la perlite seule par calorimétrie isotherme et nous avons constaté que la perlite présente très peu d'effet thermique (-

0,22 J/g). De même pour la vermiculite et nous avons constaté qu'elle présentait un effet thermique très faible (-2,5 J/g).

La figure IV-11 suivante regroupe les thermogrammes obtenus pour un mélange 50 %_v (824 mg) de plâtre + 50 %_v (66,30 mg) de perlite, un mélange 50 %_v (825 mg) de plâtre + 50 %_v (94 mg) de vermiculite et un mélange 33% plâtre+ 33 % vermiculite+ 33 % perlite (418 mg de plâtre + 56 mg de vermiculite + 51 mg de perlite) avec un e/p de 0,6.

Toutes les mesures ont été effectuées trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

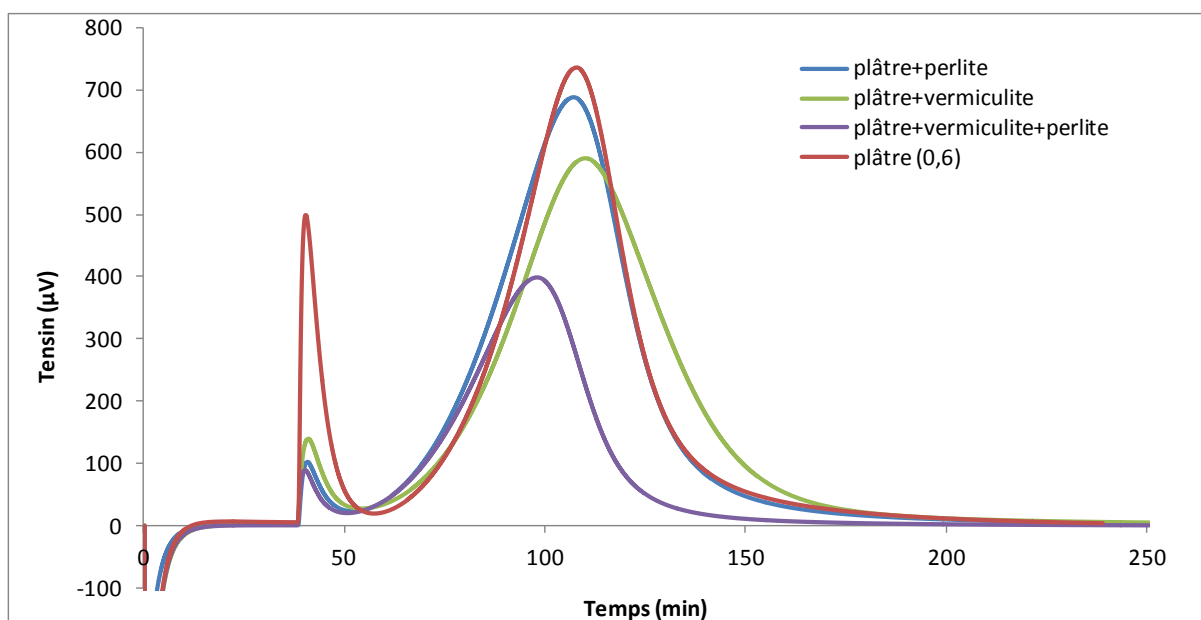


Figure V-11: Thermogrammes obtenus pour un mélange 50 %_v de plâtre + 50 %_v de perlite, un mélange 50 %_v de plâtre + 50 %_v de vermiculite et un mélange 33 %_v plâtre+ 33 %_v vermiculite+ 33 %_v perlite

Le tableau V-3 suivant présente les résultats obtenus à partir des thermogrammes précédents. Il regroupe les valeurs d'enthalpies obtenues, dans la première colonne en fonction de la quantité de mélange et dans la seconde colonne en fonction de la quantité de plâtre. La troisième colonne représente le temps de prise du mélange.

Composition	$\Delta H \pm 2 \text{ J/g de poudre}$	$\Delta H \pm 2 \text{ J/g de plâtre}$	$T_m \pm 3 \text{ min}$
Plâtre	-103	-103	68
Plâtre+perlite	-66	-104	71
Plâtre + vermiculite	-41	-103	69
Plâtre+perlite+vermiculite	-71	-103	60

Tableau V-3 : Récapitulatif des données obtenues à partir des thermogrammes (figure V-11)

On constate que peu importe ce que l'on ajoute au plâtre le phénomène d'adsorption est amorti.

L'enthalpie totale mesurée pour le mélange plâtre + perlite est de $-66 \pm 2 \text{ J/g}$ de poudre (plâtre + perlite). Nous avons observé dans le paragraphe précédent (III-3) que la perlite seule avait peu d'effet thermique ($0,2 \text{ J/g}$), lorsqu'elle est associée au plâtre on constate que la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation du plâtre + perlite ($-104 \pm 2 \text{ J/g}$ de plâtre) est la même que celle dégagée par le plâtre seul ($-103 \pm 2 \text{ J/g}$). On peut donc dire que la perlite n'a pas d'effet sur la réaction d'hydratation du mélange plâtre + perlite.

Le temps de prise est de $71 \pm 3 \text{ min}$ pour le mélange plâtre + perlite et le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de $68 \pm 3 \text{ min}$ on peut donc en déduire que l'ajout de perlite n'a pas d'influence sur le temps de prise du plâtre industriel.

Concernant le mélange plâtre+vermiculite l'enthalpie totale mesurée est de -41 J/g de poudre.

Nous avons observé que la vermiculite seule avait peu d'effet thermique ($2,5 \text{ J/g}$), lorsqu'elle est associée au plâtre on constate que la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation du plâtre + vermiculite ($-104 \pm 2 \text{ J/g}$ de plâtre) est la même que celle dégagée par le plâtre seul ($-103 \pm 2 \text{ J/g}$ de plâtre). On peut donc dire que la vermiculite n'a pas d'effet sur la réaction d'hydratation du mélange plâtre + vermiculite et la totalité du plâtre est transformée.

Le temps de prise est de 69 ± 3 min pour le mélange plâtre + vermiculite et le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de 68 ± 3 min on peut donc en déduire que l'ajout de vermiculite n'a pas d'influence sur le temps de prise du plâtre industriel.

La quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation du mélange plâtre + vermiculite + perlite est de $-71,87 \pm 2$ J/g de poudre. L'enthalpie ramenée à un gramme de plâtre est de -103 J/g ce qui signifie que la totalité du plâtre est transformée et que l'ajout de la perlite et de la vermiculite n'influe pas sur la transformation de ce dernier.

Le temps de prise est de 60 ± 3 min pour le mélange plâtre + perlite + vermiculite et le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de 68 ± 3 min.

III-3 Réaction d'hydratation du ciment + vermiculite

L'essai suivant est effectué afin d'observer si l'ajout de vermiculite avait un effet sur la réaction d'hydratation du ciment (courbe bleue). L'essai est réalisé sur un mélange de 50 %_v (820 mg) de ciment + 50 %_v (94 mg) de vermiculite, la courbe calorimétrique obtenue (courbe rouge) est présentée sur la figure V-12.

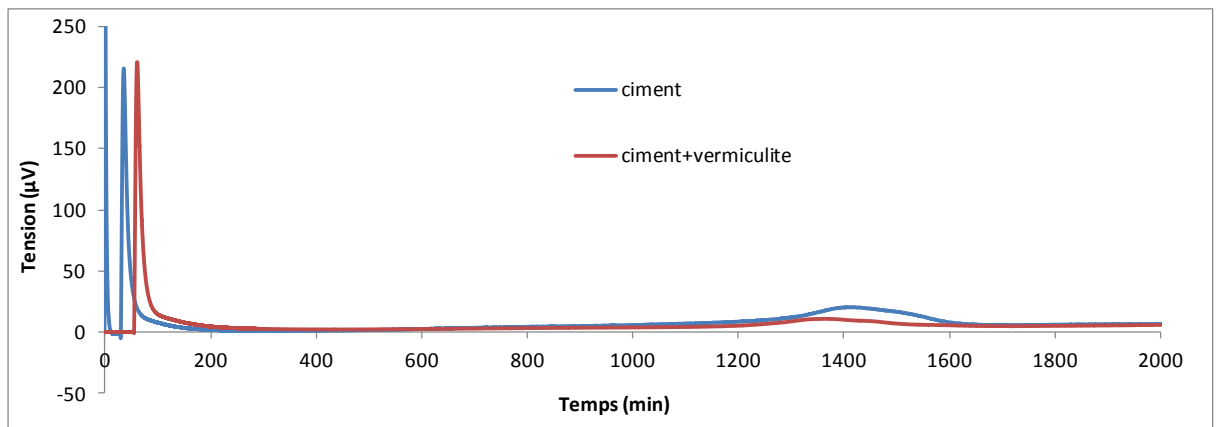


Figure V-12: Superposition des courbes obtenues en calorimétrie isotherme pour le ciment seul (courbe bleue) et le mélange 50 %_v ciment + 50 %_v vermiculite (courbe rouge)

La figure V-12 nous permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation du ciment + vermiculite qui est de -504 ± 2 J/g. de poudre. L'enthalpie du ciment seul est de -506 ± 2 J/g. Nous avons observé que la vermiculite seule avait peu d'effet thermique ($-2,5$ J/g). La figure V-12 met en évidence que la vermiculite n'a pas d'effet sur la réaction d'hydratation lorsqu'elle est associée au ciment.

III-4 Réaction d'hydratation du ciment + perlite

L'essai suivant est effectué afin d'observer si l'ajout de perlite a un effet sur la réaction d'hydratation du ciment. L'essai est réalisé sur un mélange de 50 %_v (827 mg) de ciment + 50 %_v (60 mg) de perlite, la courbe calorimétrique obtenue (courbe verte) est présentée sur la figure V-13.

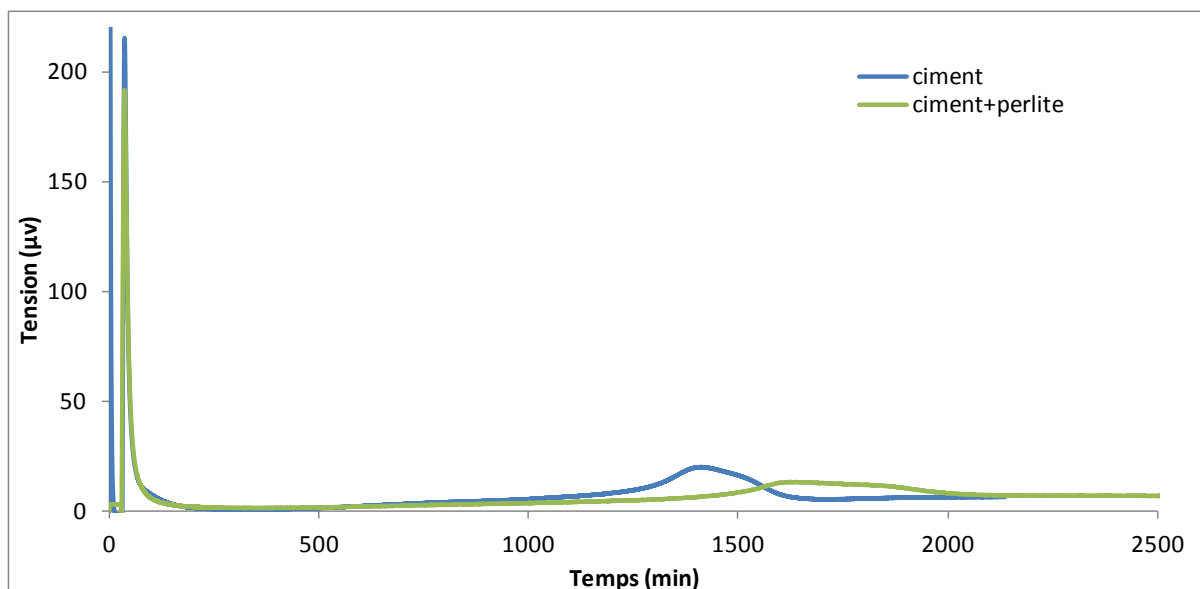


Figure V-13 : Superposition des courbes obtenues en calorimétrie isotherme pour le ciment seul (courbe bleue) et le mélange 50 %_v ciment + 50 %_v perlite (courbe rouge)

La figure V-13 nous permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation du ciment + perlite qui est de -577 ± 2 J/g de poudre. L'enthalpie du ciment seul est de -506 ± 2 J/g. La figure V-13 met en évidence que la perlite n'a pas d'effet sur la réaction d'hydratation lorsqu'elle est associée au ciment.

IV- Perspectives

Dans l'avenir ces projetés pourraient être utilisés également en tant que colle, pour cela nous nous sommes intéressés à deux adjuvants qui permettraient d'améliorer les propriétés d'adhésion, le carbonate de calcium et la cellulose.

IV-1 Réaction d'hydratation du plâtre industriel + carbonate de calcium

L'essai suivant est réalisé avec un mélange de 95%_m de plâtre + 5%_m de carbonate de calcium. L'hydratation du mélange est effectuée avec un rapport massique de 0,6. La courbe calorimétrique obtenue est représentée sur la figure V-14.

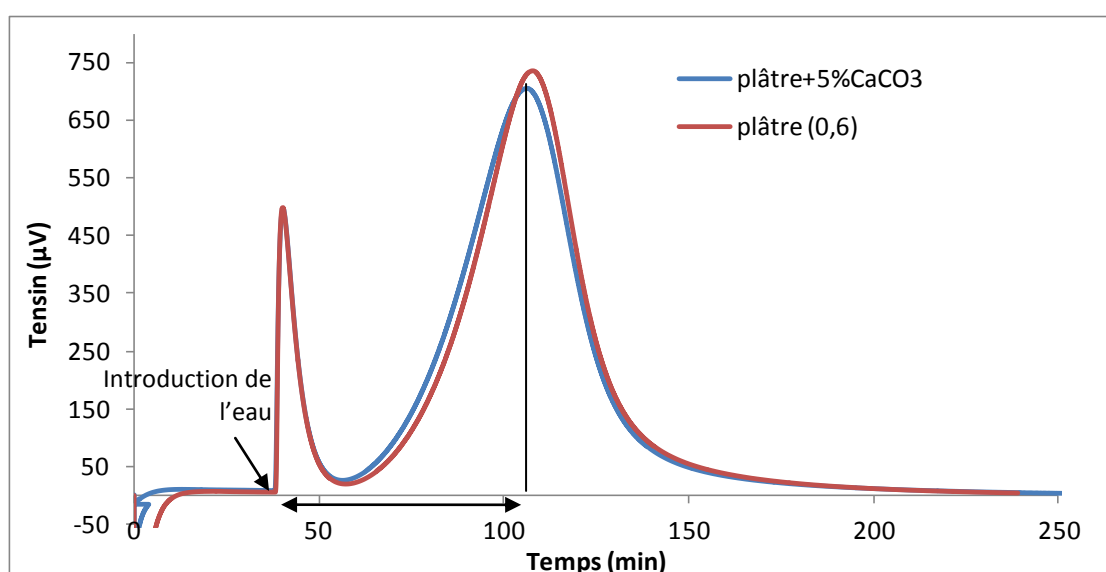


Figure V-14: Courbe calorimétrique obtenue lors de l'hydratation de 95 %_m de plâtre + 5 %_m de CaCO₃

La figure V-14 nous permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation (-104 ± 2 J/g de plâtre). L'enthalpie de la réaction d'hydratation du plâtre seul (-103 ± 2 J/g). On peut donc dire que le carbonate de calcium n'a aucun effet thermique sur la réaction d'hydratation.

Le temps de prise est de 68 ± 3 min pour le mélange plâtre + CaCO₃ et le temps de prise déterminé (I.1.) pour le plâtre industriel seul est de 68 ± 3 min on peut donc en déduire que l'ajout de carbonate de calcium n'a pas d'influence sur le temps de prise du plâtre industriel.

IV-2 Réaction d'hydratation du plâtre + cellulose

Nous avons effectué une mesure d'hydratation de la cellulose seule par calorimétrie isotherme et nous avons constaté que cette dernière n'a pas d'effet thermique.

La figure V-15 suivante représente les thermogrammes du plâtre, plâtre +1%_m de cellulose et plâtre + 2%_m de cellulose.

L'hydratation des mélanges est effectuée avec un rapport massique eau/plâtre de 0,6.

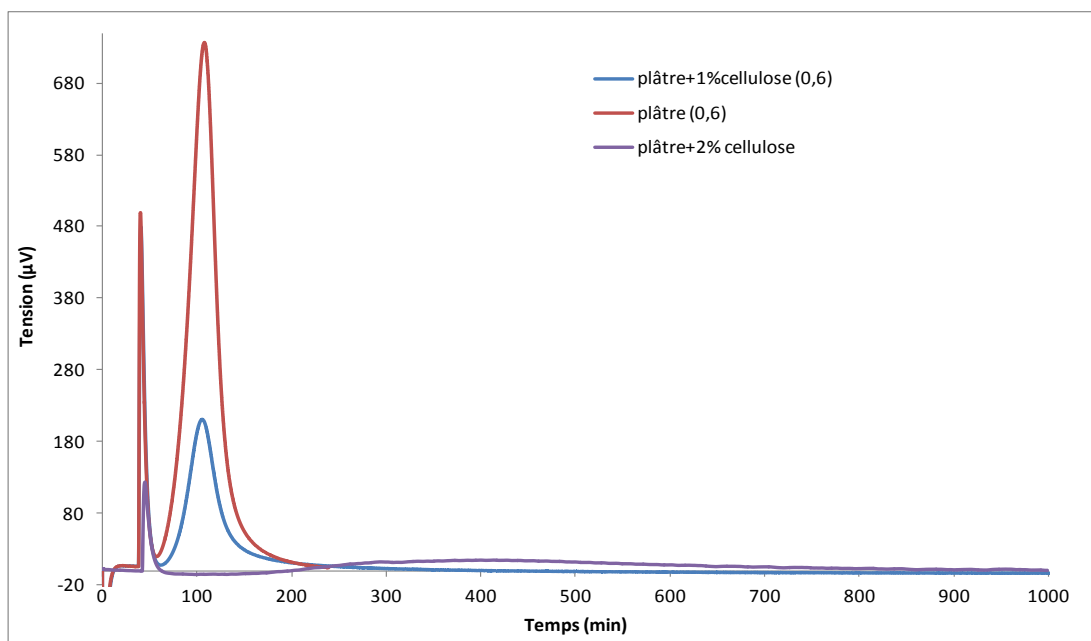


Figure V-15 : Thermogrammes obtenus lors de l'hydratation de 99 %_m de plâtre + 1%_m de cellulose, 98 %_m de plâtre + 2%_m de cellulose et du plâtre

Le tableau V-4 suivant regroupe les données obtenues à partir des thermogrammes de la figure V-15.

Composition	$\Delta H \pm 2 \text{ J/g de poudre}$	$T_m \pm 3 \text{ min}$
Plâtre	-103	68
Plâtre + 1% cellulose	-39	64
Plâtre + 2% cellulose	-42	368

Tableau V-4 : Récapitulatif des données obtenues à partir des thermogrammes (figure V-15)

La figure V-15 nous permet de déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation du plâtre + 1%_m de cellulose qui est de $-38,72 \pm 2 \text{ J/g}$ de poudre. L'enthalpie du plâtre seul est de $-103 \pm 2 \text{ J/g}$. L'ajout de 1 % de cellulose diminue l'intensité du pic d'hydratation et donc l'enthalpie de la réaction d'hydratation.

Le temps de prise est de $64 \pm 3 \text{ min}$ pour le mélange plâtre + 1%_m de cellulose et le temps de prise déterminé (l.1.) pour le plâtre industriel seul est de $68 \pm 3 \text{ min}$, l'ajout de 1 %_m de cellulose ne modifie pas le temps de prise du plâtre.

Pour un mélange de 98%_m de plâtre + 2%_m de cellulose, l'hydratation du mélange est effectuée avec un rapport massique de 0,6. La courbe calorimétrique obtenue est représentée sur la figure V-15.

On constate que le pic d'hydratation apparaît beaucoup plus tard et celui ci est très étalé, en effet le temps de prise est de $368 \pm 3 \text{ min}$, alors que le temps de prise du plâtre seul est de $68 \pm 3 \text{ min}$ cela signifie que l'ajout de 2 %_m de cellulose ralentit la réaction d'hydratation du plâtre. En effet le temps de prise du plâtre seul est 5 fois plus court qu'avec 2 %_m de cellulose.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de développer un nouveau matériau à projeter coupe-feu 4h à base de plâtre, afin de répondre à un besoin industriel faisant suite à la mise en place de nouvelles normes européennes.

Les matériaux utilisés en tant que matériaux projetables de protection incendie doivent répondre à des exigences techniques très spécifiques : ils doivent posséder de bonnes propriétés mécaniques avec une masse volumique apparente qui ne doit pas dépasser 800 kg.m^{-3} , posséder d'excellentes résistances aux agressions thermiques et une conductivité thermique inférieure à $0,22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La formulation de matériaux répondant simultanément à ces critères techniques n'est pas aisée et passe nécessairement par l'étude et la compréhension des relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques et thermiques.

Après avoir étudié les différents moyens de concevoir des matériaux de protection incendie, nous avons retenu quatre constituants de base pour leur formulation : une matrice plâtre, imposée par le cahier des charges, du ciment pour le renforcement des propriétés mécaniques, et enfin deux charges à vocation de renfort thermique : la vermiculite et la perlite.

- Afin de déterminer les quantités des charges sélectionnées à introduire dans la matrice gypse, chacun des critères de sélection, comme la masse volumique apparente, la conductivité thermique et les propriétés mécaniques ont été étudiés en fonction des teneurs en charges dans la matrice. D'autres critères plus économiques sont également pris en compte; notamment la disponibilité et le coût de ces charges. Une modélisation permettant de prédire les propriétés thermomécaniques du composite, quelle que soit la formulation, est proposée. L'étude de ces propriétés permet de retenir deux compositions pour l'élaboration de ces matériaux projetables coupe-feu 4h : le projeté G : 33,33 %v de plâtre, 33,33 %v de perlite et 33,33 %v de vermiculite et le

projeté C' : 17 %v de plâtre, 17 %v de ciment 33 %v de vermiculite et 33 %v de perlite.

Des mesures de gradient thermique *in situ*, réalisées avec un dispositif de mesure mis au point au laboratoire, ont montré que, la température à l'interface entre le matériau protégé et le projeté exposé à un feu type ISO 834, est de 222 °C pour le projeté C et 267°C pour le projeté G. La température maximum imposée par le cahier des charges est de 300 °C. Ces deux projetés ainsi conçus présentent respectivement, une masse volumique de 570 kg.m⁻³ et 480 kg.m⁻³, un module d'Young obtenu en flexion 3 points de 487 MPa et 179 MPa. Leur conductivité thermique est de 0,19 W.m⁻¹.K⁻¹. Ces deux compositions proposées remplissent donc bien toutes les exigences du cahier des charges. L'objectif initial est atteint.

Pour compléter ce travail, nous avons réalisé une étude par calorimétrie isotherme afin, d'une part, de comprendre le processus chimique permettant la prise du plâtre, sa cohésion et, d'autre part, de maîtriser les temps de prise. A partir des thermogrammes enregistrés en faisant varier systématiquement la granulométrie et la présence ou non d'adjuvants, la cinétique d'hydratation caractérisée par le temps de prise a été corrélée à l'enthalpie et aux surfaces d'adsorption et d'absorption de l'eau. Cette étude a mis en évidence que plus la taille des grains est élevée plus la cinétique d'hydratation est lente en raison d'une plus faible surface volumique de contact eau-semihydrate. Enfin, d'après les surfaces d'adsorption et d'absorption relevées dans le cas de l'utilisation de perlite ou de vermiculite, nous pouvons affirmer que ces dernières n'ont pas d'effet sur la prise du plâtre.

Référence

- [1] "Arrêté du 21 Novembre 2002 relatif à la réaction au feu des produits de construction et d'aménagement," Journal officiel de la république française, 2003, pp. 1-15.
- [2] Norme européenne EN 13501-1 « Classification euroclasses »
- [3] G. ARCHAMBAULT and T. LOIC, "Sécurité incendie Office technique pour l'utilisation de l'acier, collection Mémentos Acier," Arcelor Luxembourg, 2005.
- [4] Norme AFNOR, "NF EN 1363-1", 2000.
- [5] C. LANGLAIS and S. KLARSFELD, "Isolation thermique à température ambiante. Classification des isolants," Techniques de l'ingénieur, vol. C3370, 2004, pp. 1-12.
- [6] J. DUPLAN and G.C. STRASBOURG, "PFE: Étude de la distribution du renforcement des structures en maçonnerie par fibres de carbone, en utilisant l'optimisation topologique," 2010.
- [7] N.B. SINGH and B. MIDDENDORF, "Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization," Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. 53, 2007.
- [8] A. LEWRY and J. WILLIAMSON, "The setting of gypsum plaster," Journal of materials science, vol. 29, 1994, pp. 6085-6090.
- [9] D. DALIGAND, "Plâtre," Techniques de l'ingénieur, vol. C910, pp. 1-16.
- [10] J. BENSTED and S. PRAKASH, "Infrared Spectra of Calcium Sulphate Hemihydrate," nature physical science, vol. 232, 1971, pp. 174-175.
- [11] V.V. ZHUKOV, « Reasons of explosive spalling of concrete by fire », Scientific Research Institut for Concrete and Reinforced Concrete, Moscow.

- [12] J.M. AUVRAY, « Élaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle », thèse de doctorat de l'université de Limoges, (2003).
- [13] S. MOHEMEL, W. GESSNER, D. MULLER, T.A. BIER, « The behaviour of CA/CA2 cements during hydration and thermal treatment », Proceedings of 5th UNITECR, Nouvelle Orléans, USA, Vol.3, (1997), p.1273-1282.
- [14] N. RICHARD, « Structure et propriétés élastiques des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium », thèse de doctorat de l'Université de Paris VI, (1999).
- [15] M. LAURENT, P.L. VUILLERMOZ, « Conductivités thermiques des solides », Techniques de l'ingénieur, Traité Constantes physico-chimiques, K420, (1993).
- [16] T. SUGAMA, L.E. BROTHERS, T.R VAN DE PUTTE, « Air-foamed calcium aluminate phosphate cement for geothermal wells », Cement & Concrete Composite, Vol.27, Iss. , (2005), pp. 758-768.
- [17] K.S. WANG, I.J. CHIOU, C.H. CHEN, D. WANG, « Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash », Construction and Building Materials, Vol.19, Iss. , (2005), pp. 627-633.
- [18] N. NARAYANAN, K. RAMAMURTHY, « Structure and properties of aerated concrete: a review », Cement & Concrete Composite, Vol. 22, Iss. , (2000), pp. 321-329.
- [19] K. HERTZ, « Limits of spalling of fire exposed concrete », Technical University of Denmark, Institute of Building and Energy, (1998).
- [20] P. KALIFA, D. PARDON, F.D. MANNETEAU, C. GALLE, G. CHENE, P. PIMIENTA, « Comportement à haute température des Bétons Hautes Performances : de l'éclatement à la microstructure », Cahiers du CSTB.
- [21] T.Z. HARMATHY, « Moisture in materials in relation to fire test », ASTM, Special Technical Publication, (1964), No 385, pp. 74-95.

- [22] R. KOZŁOWSKI, B. MIELENIĄK, R. FIEDOROW, K. BUJNOWICZ, « Light rigid fire blockers », *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, Vol.36, (2005), pp. 1047-1054.
- [23] R. KOZŁOWSKI, B. MIELENIĄK, M. HELWIG, A. PRZEPIERA, « Flame resistant lignocellulosic-mineral composite particulateboards », *Poly. Deg. & Stab.*, Vol. 64, Iss.3, (1999), pp. 523-528.
- [24] R. DEMIRBOGA, R. GUL, « The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol.33, Iss.5, (2003), pp.723-727.
- [25] T. HYODO, M. MURAKAMI, Y. SHIMIZU, M. EGASHIRA, « Preparation of hollow alumina microspheres by microwave-induced plasma pyrolysis of atomized precursor solution », *Journal of European Ceramic. Society*, (2004).
- [26] Z. KAROLY, J. SZEPVOLGYI, « Hollow alumina microspheres prepared by RF thermal plasma », *Powder Technology*, Vol.132, Iss.2-3, (2003), pp.211-215.
- [27] J. YIN, X. QIAN, J. YIN, Y. ZHANG, J. ZHANG, M. SHI, G. ZHOU, « Aqueous route to prepare large-scale array of highly ordered polystyrene/aluminium hydroxide microspheres », *J. Solid State Chemistry*, Vol.177, Iss.10, (2004), p.3603-3609.
- [28] D.L. WILCOX, J.G. LIU, J.L. LOOK, « Hollow ceramic microspheres by sol-gel dehydration with improved control over size and morphology », *Patent n°. US 5492870*, (1996).
- [29] T.R. KROWL, B.K. DOER, M.W. BORSKI, « Calcium silicate insulating material containing alumina silica microspheres », *Patent n°. US 6840994*, (2005).
- [30] A.K. SURYAVANSHI, R.N. SWAMY, « Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers », *Cement and Concrete Research*, Vol.32, (2002), p.1783-1789.

- [31] M. LOSIEWICZ, D.P. HALSEY, S.J. DEWS, P. OLOMAIYE, F.C. HARRIS, « An investigation into the properties of micro-sphere insulating concrete », *Construction and Building Materials*, Vol.10, Iss.8, (1996), p-583-588.
- [32] F. BLANCO, P. GARCIA, P. MATEOS, J. AYALA, « Characteristics and properties of lightweight concrete manufactured with cenospheres », *Cement and Concrete Research*, Vol.30, (2000), p.1715-1722.
- [33] S. DOREL, "Nanostructuration de la muscovite: Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant," thèse, Université de Paris Sud Orsay, 2003.
- [34] R. SERVAN, "Mica et produits micacés," *Techniques de l'ingénieur*, vol. D278, pp. 2-16.
- [35] M. AMOURIC, A. BARONNET, and C. FINCK, "Polytypisme et désordre dans les micas dioctaédriques synthétiques; étude par imagerie de réseau," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, 1978, pp. 627-634.
- [36] E. NONNET, « Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques », Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, (1999).
- [37] A.J. MAJUMDAR, R.W. NURSE, « Glass fibre reinforced cement », *Materials Science and Engineering*, Vol.15, Iss.2-3, (1974), pp.107-127.
- [38] A. BERGERET, M.P. BOZEC, J.C. QUANTIN, A. CRESPIY, J.P. GASCA, M. ARPIN, « Study of interphase in glass fiber reinforced polybutyleneterephthalate composites », *Polymer Composites*, Vol.25, (2004), pp.12-25.
- [39] M.P. FOULC, A. BERGERET, L. FERRY, P. IENNY, A. CRESPIY, « Study of hygrothermal ageing of glass fiber reinforced PET composites », *Polymer Degradation and Stability*, Vol.89, (2005), pp.461-470.
- [40] S.L. GAO, E. MÄDER, A. ABDKADER, P. OFFERMANN, « Environmental resistance and mechanical performance of alkali-resistant glass fibers with

- surface sizings », J. Non Crystalline Solids, Vol.325, Iss.1-3, (2003), p.230-241.
- [41] S.L. GAO, E. MÄDER, R. PLONKA, « Coatings for glass fibers in a cementitious matrix », Acta Materialia, Vol.52, Iss.16, (2004), pp.4745-4755.
- [42] J. BOURDET, « L'obscur nature du verre », Le Journal du CNRS n° 181, (2005), <http://www2.cnrs.fr/presse/journal/1974.htm>.
- [43] B. SINGH, M. GUPTA, A. VERMA, « Polyester moulding compounds of natural fibers and wollastonite », Composites Part A: applied science and manufacturing, Vol.34, (2003), pp.1035-1043.
- [44] J. ZAHO, Z. WANG, L. WANG, H. YANG, M. ZAHO, « The synthesis and characterization of TiO₂ / wollastonite composite », Materials Letters, Vol.37, (1998), pp.149-155.
- [45] R.H. BRYDEN, D.G. GOSKI, W.F. CALEY, « Lime-Alumina-Silica processing incorporating minerals », Journal of European Ceramic Society, Vol.19, (1999), pp.1599-1604.
- [46] S.R. BAER, « High temperature insulation composite molded product », United States Patent, N°4100115, (1978).
- [47] T. JUNICHI, « Maintenance for steam-cured lightweight cellular concrete material », Japan Patent, N°JP4367552, (1992).
- [48] M. KENJI, « Non asbestos inorganic hardened compositions and production method thereof », Japan Patent, N°JP2289456, (1990).
- [49] J. SIM, C. PARK, D.Y. MOON, « Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures », Composites Part B: engineering, Vol.36, Iss.6-7, (2005), pp.504-512.
- [50] A. A. ALMUSALLAM, H. BESHAR, M. MASLEHUDDIN, O.S.B. AL-AMOUDI, « Effect of silica fume on the mechanical properties of low quality coarse aggregate concrete », Cement and Concrete Composites, Vol.26, (2004), pp.891-900.

- [51] H.F.W. TAYLOR, « Cement chemistry », Academic Press, London, (1990).
- [52] H. SHIYUAN, « Hydration of fly ash cement and microstructure of fly ash cement pastes », Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, (1981).
- [53] FICHE HOT DISC
- [54] Silas E. GUSTAFSSON, "Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials" Department of Physics, Chalmers University of Technology, S-412 96 Gothenburg, Sweden.
- [55] M. LAURENT, P-L. VUILLERMOZ, « Conductivité thermique des solides », Techniques de l'ingénieur, traité Constantes physico-chimiques, K420, (1993).
- [56] Norme AFNOR, «NF EN 12390-5".
- [57] Norme AFNOR, "NF B12 302, plâtres à mouler pour staff," 1982.
- [58] J. F. GOUYET, "Physique des structures fractales"; MASSON Paris Milan Barcelone Bonn 1992.
- [59] A. K. JONSCHER, "The Interpretation of Non-Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams", Journal of Physica Status Solidi (a), 32 (1975) 665.
- [60] A. K. JONSCHER, "Diélectric relaxation of solids", Chelsea Dielectric Press, London, (1983).
- [61] E. WARBURG, Ann. Phys. Chem, 67(1899) 493-499.
- [62] J. R. MACDONALD, "Double Layer Capacitance and Relaxation in Electrolytes and Solids", Journal of Transactions of the Faraday Society, 66(1970) 943-958.
- [63] J. R. MACDONALD, "Electrical Response of Materials Containing Space Charge with Discharge at the Electrodes", Journal of Chemical Physics, 54(1971) 2026-2050 ; 56(1972) 681.

- [64] J. R. MACDONALD, "Impedance spectroscopy: old problems and new developments", *Journal of Electrochimica Acta*, Vol. 35, No. 10 (1990) 1483-1492.
- [65] J. R. MACDONALD, "Characterization of the Electrical Response of High Resistivity Ionic and Dielectric Solid Materials by Immittance Spectroscopy, in *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications*", Second Edition, edited by E. Barsoukov and J. R. Macdonald (John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 264-282, 2005).
- [66] C. HO, I.D. RAISTRICK, R. A. HUGGINS, "Application of AC Techniques to the study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Film", *Journal of Electrochemical Society*, 127(1980) 343-350.
- [67] M. MOGENSEN, N. M. SAMMES, G. A. TOMPSETT, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", *Journal of Solid State Ionics*, 129(2000) pp. 63-94.
- [68] T. SUZUKI, I. KOSACKI, H. U. ANDERSON, "Microstructure–electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films", *Journal of Solid State Ionics*, 151 (2002)
- [69] "Granutec ® E," Comptoir des minéraux et matières premières (CMMP), fiche produit.
- [70] "Perlita P10," Comptoir des minéraux et matières premières (CMMP), fiche produit.
- [71] A. VINCENT, "Élaboration et caractérisation de matériaux barrières thermiques à matrice cimentaire," thèse, Université du Sud Toulon Var, 2006.
- [72] R. MAGALLANESRIVERA, J. ESCALANTEGARCIA, A. GOROKHOVSKY, "Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citric and malic acid," *Construction and Building Materials*, vol. 23, 2009, pp. 1298-1305.
- [73] National Bureau of Standards volume 11, 1982 pp. 267-269.

- [74] R. TLILI, A. BOUDENNE, L. IBOS, V. CECEN, « Propriétés thermophysiques de composites EVA/Fibres de wollastonite argentées », Mechanical Engineering, pp.3-8.
- [75] W. LINDBERG, R. THOMAS, R. CHRISTENSEN, "Measurements of specific heat, thermal conductivity and thermal diffusivity of Utah tar sands", Fuel, vol.64, 1985, pp.80-85.
- [76] Fiche produit Ciment Portland 32,5 R EN 197-1, "Cimalux, ciment et matériaux».
- [77] R. LANDAUER, "The electrical resistance of binary metallic mixtures", Journal of Applied Physics, 1952, 21, pp. 779–784.
- [78] Z. HASHIN, S. SHTRIKMAN, "A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials". J. Appl. Phys., 1962, 33, pp. 3125–3131.
- [79] R. LANDAUER, The electrical resistance of binary metallic mixtures. J. Appl. Phys., 1952, 21, 779–784.
- [80] D. BRUGGEMAN, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen Annalen Der Physik., 416 (1935), pp. 636–664
- [81] S. GRANDJEAN, J. ABSI, D.S. Smith, "Numerical calculation of the thermal conductivity of porous ceramics based on micrographs". Journal of European Ceramic Society.
- [82] C. MARTIAS, Y. JOLIFF, B. NAIT-ALI, J. ROGEZ, C. FAVOTTO, "A new composite based on gypsum matrix and mineral additives: Hydration process of the matrix and thermal properties at room temperature", Thermochemica Acta Volume 567, 10 September 2013, Pages 15–26
- [83] E. KAMSEU, B. NAIT-ALI, M.C. BIGNOZZI, C. LEONELLI, S. ROSSIGNOL, D.S. SMITH, "Bulk composition and microstructure dependence of effective

- thermal conductivity of porous inorganic polymer cements” *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012), pp. 1593–1603.
- [84] J.K. CARSON, S.J. LOVATT, D.J. TANNER, A.C. CLELAND, “Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 (2005), pp. 2150–2158.
- [85] K. HABERKO, H. VESTEGHEM, J. ABSI, D.S. SMITH, "Preparation and thermal conductivity characterization of highly porous ceramics Comparison between experimental results, analytical calculations and numerical simulations," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, 2007, pp. 1345-1350.
- [86] H. SAKUMA, K. KAWAMURA, “Structure and dynamics of water on muscovite mica surfaces”, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73 (2009), pp. 4100–4110.
- [87] F.J. VAN DEN BRUELE, W. DE POEL, H.W.M. STURMANS, S. PINTEA, R. DE GELDER, D. WERMEILLE et al. « Monolayer and aggregate formation of a modified phthalocyanine on mica determined by a delicate balance of surface interactions».
- [88] J.P. PEREZ, A.M. ROMULUS, « Thermodynamique, fondement et applications », Masson Ed., 155, (n.d.).
- [89] Atila Gurhan CELIK, Ahmet Mahmut KILIC, Gaye Ozgur CAKAL Expanded perlite aggregate characterization for use as a lightweight construction raw material, *Physicochem. Probl. Miner.Process.* 49(2), 2013, 689–700.
- [90] T.PARENTEAU, P.GLOUANNEC, J. FELLER, « Modélisation micro-macro e la conductivité thermique effective de composites polymères conducteurs », *Laboratoire d'ingénierie des matériaux de Bretagne*.
- [91] A. SCHACKOW, C. EFFTING, M.V. FOLGUERAS, S. GÜTHS, G.A. MENDES, “Mechanical and thermal properties of lightweight concretes with vermiculite and EPS using air-entraining agent”, *Construction and Building Materials* Volume 57, 30 April 2014, Pages 190–197.

- [92] Manjit Singh and Mridul Garg, Perlite-based building materials a review of current applications CONSTRUCTION & BUILDING MATERIALS Vol. 5 No. 2 JUNE 1991.
- [93] W. VOIGT, "Lehrbuch der kridtallphysik," B.G Teubner, 1910.
- [94] A. REUSS, "Berechnung der fliessgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle," Z. Angew. Math. U. Mech, vol. 9, 1929, pp. 49-58.
- [95] Z. HASHIN, "The elastic moduli of heterogeneous materials," Journal of Applied Mechanics, vol. 29, 1962, pp. 143-150.
- [96] Z. HASHIN and S. SHTRIKMAN, "On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity," Journal of the Mechanics and Physics Solids, vol. 10, 1962.
- [97] Z. HASHIN and S. SHTRIKMAN, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals," Journal of the Mechanics and Physics Solids, vol. 10, 1962, pp. 343-352.
- [98] Z. HASHIN and S. SHTRIKMAN, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials," Journal of Mechanics and Physics Solids, vol. 11, 1963, pp. 127-140.
- [99] F. LIN, C. MEYER, « Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure”, Cement and Concrete Research 39 (2009) pp. 255–265.
- [100] B.M. LUCCIONI, M.I. FIGUEROA, R.F. DANESI, “Thermo-mechanic model for concrete exposed to elevated temperatures”, Engineering Structures, Volume 25, Issue 6, Mai 2003, pp. 729-742.
- [101] A. NOUMOWE, “Mechanical properties and microstructure of high strength concrete containing polypropylene fibres exposed to temperatures up to

- 200°C” Cement and Concrete Research, Volume 35, Issue 11, November 2005, pp. 2192-2198.
- [102] Q. ZHOU, F.P. GLASSER, “Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C”, Cement and Concrete Research, Volume 31, Issue 9, September 2001, pp. 1333-1339.
- [103] E. NONNET, N. LEQUEUX, P. BOCH, “Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C » Journal of the European Ceramic Society, Volume 19, Issue 8, June 1999, pp. 1575-1583.
- [104] T.Z. HARMATHY, “Performance of building elements in spreading fires“ Fire Safety Journal, Volume 1, Issue 2, September 1977, pp. 119-132.
- [105] K. GORUR, M.K. SMIT, F.H. WITTMANN, “Microwave study of hydrating cement paste at early age » Cement and Concrete Research, Volume 12, Issue 4, July 1982, pp. 447-454.
- [106] V. BAROGHEL – BOUNY, “Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances », thèse de L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES, 1994.
- [107] International Tables for Crystallography
- [108] Aleksandrov GT, Prodaivoda KS. Elastic properties of minerals. Crystallogr Rep 1993;38:698–709.
- [109] Goodall R, WILLIAMS C. FERNIE JA, CLYNE TW. Thermal expansion and stiffness characteristics of a highly porous, fire-resistant composite material. In: Sol H, Degrieck J (editors), ECCM-10, Brugge (Belgium), Paper 375. 2002.